von
Julius Groos
in Heidelberg.

200

octob. 1846.

Die

reine Chemie

in

ihren Grundzügen

dargestellt

von

Dr. Wilhelm Delffs,

ausserordentlichem Professor an der Universität zu Heidelberg
und mehrerer gelehrten Gesellschaften Mitgliede.

Erster Theil: *Anorganische Chemie.*

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

Kiel.

Universitäts-Buchhandlung.

1845.

Die reine Chemie

Ihren Grundlagen

nach

Dr. Wilhelm Ostwald

Professor ordinarius der Chemie an der Universität zu Leipzig
Mitglied der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften

Leipzig
Veit & Comp.
1894

Übersicht des Inhalts.

Vorwort zur ersten Auflage.
„ zur zweiten Auflage

Allgemeiner Theil.

Seite

§ 1. Definition der Chemie ... 1
§ 2. Verhältniss der ponderablen Materie zu den Imponderabilien ... —
§ 3. Verhältniss der ponderablen Materie zur Electricität ... —
§ 4. Verhältniss der ponderablen Materie zur Wärme ... 3
§ 5. Ursachen der chemischen Zusammensetzung und Zersetzuug ... 5
§ 6. Mittelbarer Einfluss der Wärme auf den chemischen Process ... —
§ 7. Bedingungen des chemischen Processes ... 6
§ 8. Arten der Verwandtschaft ... —
§ 9. Grösse der chemischen Verwandtschaft, und Umstände, welche diese verändern ... 7
§ 10. Binäritätsgesetz ... 8
§ 11. Zünder und Radikal. Säure und Basis Salz und Doppelsalz ... 10
§ 12. Arten der Salze und Doppelsalze ... 11
§ 13. Quantitative Seite des chemischen Processes oder Stöchiometrie ... 12
§ 14. Mischungsgewichte ... —
§ 15. Stöchiometrische Formeln ... 14
§ 16. Volumenverhältnisse ... 18
§ 17. Beziehung der Mischungsgewichte zu den Volumenverhältnissen ... 19
§ 18. Isomerische Körper ... 20
§ 19. Begriff der Grundstoffe ... 21
§ 20. Parallelismus zwischen chemischer Differenz und electrischer Polarität ... —
§ 21. Electrochemische Spannungsreihe ... 22
§ 22. Metalle und Nicht-Metalle ... 24
§ 23. Zünder und Halbzünder ... 25
§ 24. Schwere und leichte Metalle ... 26
§ 25 Alkali- und Erdmetalle ... 27
§ 26. Säuren- und basenbildende schwere Metalle ... 28
§ 27. Edle und unedle Metalle ... —
§ 28. Ausschliessung des Stickstoffs und Kohlenstoffs aus der Spannungsreihe ... 29
§ 29. Verwandtschaft der Grundstoffe zur Wärme ... 30
§ 30. Beziehungen der Mischungsgewichte zu einander und zur specifischen Wärme ... 31

Besonderer Theil.

Abtheilung I.

Die nichtmetallischen Grundstoffe und ihre binären Verbindungen.

Seite

Kap. 1. Sauerstoff 35
„ 2. Wasserstoff 40
„ 3. Stickstoff 47
„ 4. Kohlenstoff 56
„ 5. Die Zünder des ersten Ranges 66
„ 6. Die Zünder des zweiten Ranges 86
„ 7. Die Halbzünder: Phosphor, Arsen, Antimon und Osmium 98
„ 8. Die Halbzünder: Bor und Kiesel 111

Abtheilung II.

Die metallischen Grundstoffe und ihre binären Verbindungen.

Kap. 9. Von den Metallen und ihren binären Verbindungen im Allgemeinen 115

Erste Unterabtheilung.

Die leichten Metalle.

Kap. 10. Die Alkalimetalle des ersten Ranges 131
„ 11. Die Alkalimetalle des zweiten Ranges 139
„ 12. Die Erdmetalle 142

Zweite Unterabtheilung.

Die schweren Metalle.

Kap. 13. Eintheilung der schweren Metalle 153
„ 14. Die basenbildenden Metalle des ersten Ranges .. 156
„ 15 Die basenbildenden Metalle des zweiten Ranges . 164
„ 16. Die säurenbildenden Metalle des ersten Ranges . 173
„ 17. Die säurenbildenden Metalle des zweiten Ranges 180

Abtheilung III.

Die Salze und Doppelsalze.

Kap. 18. Von den Salzen und Doppelsalzen im Allgemeinen 191
„ 19. Sauerstoffsalze.
1. Allgemeine Eigenschaften derselben. welche von der Säure abhängen 201
2. Allgemeine Eigenschaften derselben, welche von der Basis abhängen 225
„ 20. Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod- und Cyansalze . 247
„ 21. Schwefel-, Selen- und Tellursalze 252

Vorwort zur ersten Auflage.

Die vorliegende Schrift ist zunächst dazu bestimmt, bei freien akademischen Vorträgen über die Chemie als Grundriss zu dienen. Die Hauptaufgabe eines solchen Vortrags besteht nun aber, meiner Ansicht nach, darin, den Zuhörern mit wenigen, kräftigen Zügen die Wissenschaft als *Ganzes* hinzustellen, um dadurch vorzubereiten und anzuregen zu einem Privatstudium der Einzelnheiten, wie solche dem weiteren Interesse und Bedürfniss des Einzelnen entsprechen. Räumt man nun schon ein, dass jeder Vortrag, der in eine Wissenschaft einführen soll, nach dieser Methode anzuordnen sei, so wird diese Forderung noch bei weitem dringender, wenn die zu lehrende Wissenschaft nicht selbst das Hauptstudium des Zuhörers ausmachen, sondern diesem nur als Hülfswissenschaft beigesellt werden soll; wie denn dieser Fall bei der Chemie für die grösste Zahl derer, die den akademischen Vorträgen über diesen Gegenstand beiwohnen, einzutreten pflegt.

Die bei einer so gestellten Aufgabe zur Pflicht gemachte Kürze habe ich nicht durch eine vom Herkommen sanctionirte compendiöse Dürre, sondern durch eine wissenschaftliche Anordnung der einzelnen Theile, durch Trennung des Allgemeinen vom Besonderen, und Zusammenstellung des Verwandten, besonders aber durch Aufstellung einer allgemeinen leitenden Idee, welche die zerstreuten Einzelnheiten zu einem organisirten Ganzen verschmelze, zu erreichen gesucht. Diesem Bedürfniss einer wissenschaftlichen Systematisirung der Chemie zu genügen, hat man schon früher die *galvanische Spannungsreihe* ausersehen, allein den kaum betretenen Weg sehr bald wiederum verlassen, theils wegen der fehlenden Übereinstimmung der, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Spannungsreihen, theils wegen des Umstandes, dass man, uneingedenk des Einflusses der Wärme auf die Bestimmung der chemischen Verwandtschaftsgrössen, diese letzteren einzig und allein aus den electrischen Verhältnissen der Grundstoffe und ihrer Verbindungen ableiten wollte, und sich daher bald in unentwirrbare Widersprüche verwickelt sah. Bei einer richtigen Würdigung der Stellung, welche die Wärme beim chemischen Process einnimmt, stellt sich daher nur die erste Schwierigkeit der Benutzung der Spannungsreihe zur Basis eines chemischen Systems entgegen. Nun lehrt allerdings die Erfahrung, dass die verschiedenen Spannungsreihen,

zu welchen die einzelnen Methoden (als Anwendung des Condensators, des Multiplicators, der Froschschenkel u. s. w.) führen, eine zu geringe Übereinstimmung zeigen, als dass aus denselben ein, für den vorliegenden Zweck, genügendes Resultat abgeleitet werden könnte; allein, da der Grund dieser fehlenden Übereinstimmung in wohlbekannten störenden Einflüssen, denen die einzelnen Methoden mehr oder weniger ausgesetzt sind, liegt, so kann der Tadel immer nur die einzelnen, bis jetzt aufgestellten Spannungsreihen treffen, ohne dass man berechtigt wäre, die allgemeine Idee (der Anwendung einer Spannungsreihe zur Systematisirung der Chemie), die mit der ganzen Electrochemie in so innigem Zusammenhang steht, als unfruchtbar zu verwerfen. Es handelt sich nur darum, zur Erreichung der Spannungsreihe einen Weg einzuschlagen, der den Einwürfen, welche man mit Recht den bisher angewandten Methoden gemacht hat, nicht ausgesetzt ist. Der bei dem vorliegenden System von mir betretene Weg ist aber kein anderer, als der, auf welchem man überhaupt im Gebiete der Naturkunde zu allgemeinen Wahrheiten gelangt, — der Weg der Abstraction des Allgemeinen aus dem Besonderen. So hat denn auch bei der Wahl der hier zum Grunde gelegten Spannungsreihe nicht einseitig eine besondere, einzelne Gruppe von Erscheinungen ihre Stimme abgegeben, sondern aus den verschiedensten Provinzen der Chemie

sind competente Wähler zu Rathe gezogen. Dass übrigens diese so entstandene Spannungsreihe nicht durchweg neu ausgefallen ist, bedarf wohl kaum der Erwähnung; wie ich denn überhaupt mir bewusst bin, dass die Sucht, mit neuen frappanten Ansichten aufzutreten, keinen Antheil an der Entstehung dieser Schrift gehabt hat. —

Es war anfangs meine Absicht, das Verhältniss der Imponderabilien zur ponderablen Materie, wie es im allgemeinen Theil angedeutet worden ist, in einer Einleitung ausführlicher zur Sprache zu bringen; allein ich überzeugte mich, dass die Erörterung dieser Frage in der Chemie nicht den geeignetsten Platz finden, und überdies nach dem Plan dieser Schrift zu umfangsreich ausfallen würde. Da aber überhaupt bei der Darstellung dieses Verhältnisses den Imponderabilien die aktive Rolle ertheilt worden ist, so war es eine Selbstfolge, der Theorie der chemischen Anziehungen die Volta'sche Ansicht der Contact-Electricität zum Grunde zu legen, und es bedarf dies um so weniger der Rechtfertigung, nachdem der Nestor unter den Kennern und Bearbeitern des Galvanismus in seiner Revision des Galvano-Voltaismus, so wie der um diese Lehre vielfach verdiente Fechner (in Pogg. Ann. XLII. 481.) ihre Stimmen aufs Neue zu Gunsten dieser Ansicht abgegeben, und durch die vollwichtigsten Beweise unterstützt haben. Es ist daher vielleicht überflüssig, darauf hinzuweisen,

dass die Lehre von der Contact-Electricität nicht bloss innerhalb der Gränzen des Galvanismus und verwandter Zweige der Physik, sondern auch im grössern Kreise der Naturwissenschaft überhaupt, den Anforderungen einer streng wissenschaftlichen, sowohl philosophischen, als mathematischen Kritik Genüge leistet, während es der entgegenstehenden chemischen Theorie des Galvanismus durchaus an aller mathematischen Begründung fehlt, ohne dass dieselbe im Stande wäre, diesen Mangel durch ihren inneren Zusammenhang mit den übrigen Zweigen der Naturkunde auszugleichen. —

Da jeder Tag den Schatz der Erfahrungen in der Naturkunde bereichert, und dadurch zugleich den allgemeinen Standpunkt der Wissenschaft verrückt, so wird auch das gegenwärtig dargebotene System sich nicht als abgeschlossen erweisen, sondern im Laufe der Zeit Erweiterungen, Umbildungen oder gar Widerlegung zu erwarten haben. In dieser Überzeugung wird mir jeder in der Sache begründete Tadel willkommen sein, jeder Tadel hingegen, der sich nur auf das Ansehen irgend einer Schule, und wäre es auch die herrschendste, stützt, werthlos erscheinen. Und wie ich denn mir selbst eine von Auktoritäten unabhängige Stellung vorbehalten habe, so wünsche ich meiner Schrift auch nur unbefangene, vorurtheilsfreie Leser, von denen ich, wenn sie meiner Argumentation bis

an's Ende gefolgt sind, am liebsten Abschied nehme mit den Worten Rückerts:

„Ich lehre dich, dass du auf keinen Lehrer bauest,
„Auf eignen Füssen stehst, mit eignen Augen schauest."

„Und wie du keinem trau'st, so traue mir auch nicht,
„Und dieses sei der Lohn für meinen Unterricht."

Kiel, im November 1838.

W. Delffs.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Da der Standpunkt, von welchem aus diese Schrift beurtheilt zu werden wünscht, bei dieser zweiten Auflage keine Änderung erlitten hat, so darf ich mich in dieser Hinsicht auf das Vorwort zur ersten Auflage beziehen, und glaube auch keiner weiteren Rechtfertigung für den Umstand zu bedürfen, dass ich dem früheren Titel das Prädikat *rein* einverleibt habe. Ich beschränke mich daher auf einige Bemerkungen über dasjenige, was im Einzelnen bei dieser zweiten Bearbeitung verändert oder hinzugefügt worden ist.

Vor allen Dingen habe ich es mir angelegen sein lassen, der Deutlichkeit des Ausdrucks, theils an anderen Orten, theils und besonders aber in der Einleitung nachzuhelfen. So hat z. B. der § 9, welcher dem gewöhnlichen Vorurtheil, als ob die Electrochemie keinen Unterschied zwischen der Grösse der electrischen Differenz und der Grösse der chemischen Verwandtschaft mache, entgegentritt, eine deutlichere Fassung erhalten,

Im § 17 ist eine Widerlegung der Scheingründe, durch welche man gewöhnlich die Volumentheorie Gay-Lussac's plausibel zu machen sucht, hinzugefügt worden. Neu hinzugekommen sind § 18 und 29, von welchen ersterer die Erscheinungen der Isomerie bespricht, der andere auf gewisse Beziehungen der Spannungsreihe zu den thermischen Verhältnissen der Grundstoffe aufmerksam macht. Der § 30 hat diejenigen Erweiterungen erfahren, welche durch die neueren Arbeiten Regnault's herbeigeführt sind.

Auch im speciellen Theil bin ich bemüht gewesen, den heutigen Standpunkt der Wissenschaft wiederzugeben, ungeachtet ich hin und wieder einige neuere Produktionen (z. B. das Ozon) mit Stillschweigen übergehen musste, weil mir dieselben noch kein Bürgerrecht in der Chemie erworben zu haben schienen; — wobei ich die Bemerkung nicht unterdrücken kann, dass es mir oftmals viele Zeit gekostet hat, über einen solchen Gegenstand *Nichts* zu sagen.

Die Spannungsreihe hat keine weitere Änderung erlitten, als dass das Uran, dessen Stellung schon in der ersten Auflage als zweifelhaft bezeichnet wurde, den neueren Arbeiten Peligot's zu Folge zu den Erdmetallen herabgerückt werden musste, wodurch mehrere Anomalien, welche dies Metall in seiner früheren Stellung darbot, glücklich beseitigt wurden.

Die dritte Abtheilung hat besonders dadurch eine ausführlichere Behandlung gefunden, dass speciell auf diejenigen Salze und Doppelsalze, welche in der chemischen Praxis häufiger vorzukommen pflegen, Rücksicht genommen worden ist. Zugleich habe ich gesucht, durch eine systematische Zusammenstellung der Haupt-Kategorien, unter welche die zahlreichen Darstellungsweisen der Salze fallen, eine grössere Übersichtlichkeit herbeizuführen.

Schliesslich möge mir noch erlaubt seyn, einen Einwurf gegen die electrochemische Theorie, wie solche auf den nachfolgenden Blättern angedeutet worden ist, mit ein paar Worten zu beleuchten.

Die entgegengesetzte electrische Spannung, welche zwei heterogene Körper erfahrungsmässig bei ihrer Berührung erlangen, ist als das Resultat einer, diesen Körpern innewohnenden Verwandtschaft zu der einen oder anderen Electricität dargestellt, die Berührung aber nur als die Bedingung der Äusserung dieser Verwandschaft angesehen worden. (Vgl. § 3.) Wenn nun weiter aus dieser electrischen Spannung die chemische Verwandtschaft, d. h. sowohl die ursprüngliche Anziehung, als auch das spätere Verharren der Elemente in ihrer Verbindung abgeleitet wird: so kann dieser Ansicht nicht der Vorwurf gemacht werden, dass es schwer einzusehen sei, wie die, von den Elementen *gebundenen* entgegengesetzten

Electricitäten noch weiter *anziehend auf einander* wirken könnten. Dass gebundene Electricitäten anziehend oder abstossend nach aussen wirken, ist ein Faktum, welches durch die alltäglichsten Erfahrungen der Electricitätslehre constatirt wird. Die Chemie (Electrochemie) hat das Ihrige gethan, wenn sie die Erscheinungen ihres Gebiets auf bekannte Erscheinungen der Electricitätslehre zurückführt, und dadurch die grosse Zahl der in der Naturlehre postulirten Grundkräfte vereinfacht. „Causae rerum naturalium non plures admittendae, quam quae earum phaenomenis explicandis sufficiunt.“

Heidelberg, im November 1844.

W. Delffs.

Allgemeiner Theil.

§ 1.

Chemie ist die Lehre von den Ursachen, Gesetzen und Erfolgen der Anziehungs- und Abstossungs-Erscheinungen, welche zwischen einzelnen Atomen heterogener Arten der ponderablen Materie in unmessbaren Entfernungen stattfinden.

§ 2.

Diese Anziehungen und Abstossungen, oder der *chemische Process*, werden vermittelt durch die, mit der ponderablen Materie verknüpften, Imponderabilien (Electricität — Wärme,) und die ponderable Materie ist *selbst* nur insofern beim chemischen Process thätig, als die verschiedenen Arten derselben eine verschiedene Verwandtschaft zu den Imponderabilien besitzen.

§ 3.

Hinsichtlich der *Electricität* äussert sich diese Verschiedenheit der Verwandtschaft auf die Weise, dass von je zwei Arten der ponderablen Materie, A und B, die eine, etwa A, eine grössere Verwandtschaft zur positiven und eine geringere zur negativen Electricität als B besitzt, so dass, wenn beide mit einander

in *Berührung* kommen, A eine seiner Beschaffenheit angemessene Menge positiver Electricität, und B eine gleiche Menge negativer Electricität sich aneignet. Beide Arten, A und B, heissen alsdann in Bezug auf einander resp. *electropositiv* und *electronegativ*, und diesen Gegensatz nennt man ihre electrische Differenz. Die Begriffe *electropositiv* und *electronegativ* haben aber nur relative Gültigkeit; denn, wenn gleich B in Bezug auf A electronegativ ist, so kann es doch seinen electrischen Character in Bezug auf einen anderen Körper C verändern, so dass es in Bezug auf diesen positiv, dieser aber im Verhältniss zu B negativ ist. Mit diesem Verhältniss von A zu B und B zu C ist aber das Verhältniss von A zu C gegeben, indem A electropositiv gegen C ist. Zugleich ist die electrische Differenz zwischen A und C grösser, als die einzelnen Differenzen zwischen A und B, und B und C, und zwar genau der Summe beider gleich. Was von A, B und C gesagt ist, gilt allgemein für alle Arten der ponderablen Materie, so dass sich diese zu einer Reihe anordnen lassen, in welcher jede Art im Verhältniss zu den oberhalb stehenden electropositiv, und im Verhältniss zu den unterhalb stehenden electronegativ ist, die beiden Endglieder aber allein absolute Werthe erhalten. Eine solche Anordnung nennt man die *electrische Spannungsreihe*, welche für die Grundstoffe weiter unten mitgetheilt werden wird. — Die Art und Weise, wie jene Relativität der electrischen Werthe in der Natur zu Stande komme, hat man sich folgendermaassen zu denken. Jede Art der ponderablen Materie ist an und für sich nullelectrisch, d. h. besitzt eben so viel positive, wie negative Electricität. Kommt aber eine Art mit der anderen in *Berührung*, so geben beide Arten einen Theil ihrer Electricitäten (die electropositive einen Theil ihrer negativen

und die electronegative einen Theil ihrer positiven Electricität) ab, welche sich unter einander ausgleichen, während beide Arten mit den ihren Namen entsprechenden Electricitäten geladen zurückbleiben. Aus dieser electrischen Ladung (Spannung), welche zwei differente Körper *bei* ihrer Berührung erlangen, also auch *während* ihrer Berührung behaupten, erklärt sich nicht allein ihre ursprüngliche (chemische) Anziehung, sondern auch ihr nachmaliges Verharren in ihrer chemischen Vereinigung. Bei der chemischen Vereinigung findet also sowohl eine Ladung, als auch eine Entladung entgegengesetzter Electricitäten Statt. — Da die electromotorische Kraft nur bei der Berührung thätig wird, so erhellt, dass die chemische Reaction zweier Stoffe durch deren unmittelbare Berührung bedingt wird. Aus dem Gesagten geht endlich hervor, dass der chemische Process nur zwischen *differenten* Materien auftreten kann, indem gleichartige Materien ein gleiches Verwandtschafts-Verhältniss zur Electricität besitzen und sich daher nicht electrisch polarisiren können.

§ 4.

Die Verschiedenheit der ponderablen Materien rücksichtlich der Verwandtschaft derselben zur *Wärme* äussert sich theils in der Wärmecapacität, indem gleiche Gewichte verschiedener Materien ungleiche Wärmemengen erfordern, um auf gleiche Temperaturen erhoben zu werden; theils in der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher die verschiedenen Arten der Materie Flüssigkeitswärme binden und demgemäss von einer Aggregationsform in die andere übergehen. — Von der Wärme nämlich, welche jeder Körper besitzt, ist ein Theil *frei*, d. h. durch das Thermometer wahrnehmbar, und bestimmt daher die

Temperatur des Körpers; der andere *gebunden*, d. h. ohne Einfluss auf das Thermometer und die Temperatur, und von diesem hängt die *Aggregationsform* des Körpers oder der Umstand ab, ob derselbe starr, oder tropfbarflüssig, oder elastischflüssig erscheint. Betrachten wir den tropfbarflüssigen Zustand, (in welchem die kleinsten Theilchen der Materie weder unbeweglich gegen einander sind, wie im starren, noch sich gegenseitig abstossen, wie im elastisch-flüssigen Zustand,) als denjenigen, in welchem die Thätigkeit der expandirenden Wärme (= W) im Gleichgewicht steht mit der Thätigkeit der Attractivkraft (= E), von welcher die Starrheit abhängt: so ergeben sich folgende Formeln für die drei Aggregationszustände:

$E > W$ für die starre,
$E = W$ für die tropfbarflüssige,
$E < W$ für die elastisch-flüssige Aggregationsform.

Aus der Ansicht dieser drei Formeln ergiebt sich unter der Voraussetzung, dass die Grösse E in allen drei Fällen unveränderlich sei, der genau mit der Erfahrung übereinstimmende Satz, dass beim Uebergang eines Körpers aus einer dichteren Aggregationsform in eine dünnere, Wärme gebunden, so wie, dass im umgekehrten Fall Wärme frei werden muss. — Der Einfluss der gebundenen Wärme oder der, von dieser abhängigen, Aggregationsform auf den chemischen Process ist von besonderer Wichtigkeit, und wird weiter unten beleuchtet werden; da aber die Veränderungen in der gebundenen Wärme oder der Aggregationsform in der Regel durch Veränderungen in der freien Wärme oder der Temperatur erzielt werden, und überhaupt Temperaturerhöhung Ausdehnung zur Folge hat, so erhellt auch der Einfluss der freien

Wärme auf den chemischen Process. — Ausserdem ist die Wärme noch insofern für den chemischen Process von Bedeutung, als sie ändernd auf die electrischen Verwandtschafts-Verhältnisse der ponderablen Substanzen einwirkt.

(Die weitere Ausführung und Begründung dessen, was in diesem und dem vorhergehenden § angedeutet worden ist, hat die *Physik* zu übernehmen.)

§ 5.

Die chemischen Bewegungen sind entweder Anziehungen oder Abstossungen, und der Erfolg des chemischen Processes ist entweder *Zusammensetzung* oder *Zersetzung*. Jede chemische Anziehung rührt her von der electrischen Differenz; die chemische Abstossung dagegen ist entweder nur die Folge einer gleichzeitigen stärkeren Anziehung, welche die sich trennenden Bestandtheile von einer anderen Seite erfahren, oder, wenn dies nicht der Fall ist, Resultat der repulsiven Thätigkeit der Wärme, welche die, von der electrischen Differenz herrührende, Anziehung überwindet, und zugleich durch ihre Verwandtschaft zu den getrennten Bestandtheilen die Zersetzung befördert. Häufig endlich ist die Zersetzung eine Folge des gleichzeitigen Auftretens beider Momente.

§ 6.

Da die einzelnen differenten Atome, um der electrischen Anziehung Folge zu leisten, *Beweglichkeit* besitzen müssen, diese aber in der starren Aggregationsform nicht gegeben ist, so wirkt die Wärme mittelbar auf die chemische Anziehung, wenn sie die Starrheit aufhebt, und eine der beiden übrigen Aggregationsformen an die Stelle setzt. (*Corpora non agunt nisi fluida.*) Die tropfbarflüssige Form eignet sich

am Besten für den chemischen Process, weil hier weder Starrheit, noch Expansibilität der electrischen Anziehung Eintrag thut.

§ 7.

Als Bedingungen der chemischen Anziehung ergeben sich nach dem Gesagten folgende: *Heterogeneität*, weil von dieser die electrische Differenz abhängt, *unmittelbare Berührung*, weil nur bei dieser die electromotorische Kraft, in welcher sich die electrische Differenz ausspricht, thätig werden kann, und *Beweglichkeit* der Atome, damit die letzteren der Anziehung der, durch die electromotorische Kraft hervorgerufenen, entgegengesetzten Electricitäten Folge leisten können.

§ 8.

Sind diese Bedingungen erfüllt, und tritt nun Anziehung ein, so nennt man diese zum Unterschiede von den übrigen Arten der electrischen Anziehung *Verwandtschaft* *). Wenn die aus der Anziehung hervorgehende Zusammensetzung zugleich von Zersetzungen begleitet wird, so nennt man die Verwandtschaft *Wahlverwandtschaft*, und unterscheidet:

*) Im gewöhnlichen Sinne bezeichnet das Wort *Verwandtschaft* und die damit synonymen Ausdrücke anderer Sprachen (*affinitas*, *Frendskab*) etwas ganz Entgegengesetztes von dem, welches in der Chemie damit bezeichnet wird. Während nämlich im ersten Fall Verwandtschaft ein Verbundensein durch Familienbande, oder tropisch eine Ähnlichkeit, eine Übereinstimmung bedeutet, soll in der Chemie dadurch Gegensatz, Unähnlichkeit ausgedrückt werden, denn Körper von verwandter Natur im gewöhnlichen Sinn haben chemisch eine sehr geringe Verwandtschaft, vielmehr wächst ihr Anziehungs-Bestreben um so mehr, je grösser ihre Familien-Unähnlichkeit ist.

1. *Einfache Wahlverwandtschaft*, wenn die Verbindung zweier Stoffe durch das Hinzutreten eines dritten aufgehoben wird, indem dieser dritte wegen grösserer Verwandtschaft sich mit einem der beiden erstern verbindet, und den andern frei macht. Aus A + B und C wird A + C, und B wird ausgeschieden.

2. *Doppelte Wahlverwandtschaft*, wenn zwei Verbindungen zweier Stoffe ihre Bestandtheile wechselseitig austauschen, so dass beide Verbindungen aufgehoben und zwei neue gebildet werden. Aus A + B und C + D wird A + D und C + B.

3. *Disponirende Verwandtschaft*, wenn sich eine noch nicht vorhandene Verbindung den Gesetzen der Wahlverwandtschaft zuwider wegen ihrer Verwandtschaft zu einem neu hinzutretenden Körper bildet. Wenn C zu dem Bestandtheil B der Verbindung A + B eine geringere Verwandtschaft hat, als A zu B, so dass keine einfache Wahlverwandtschaft eintritt, nun aber der Körper D + E hinzugebracht wird, welcher eine hinreichend starke Verwandtschaft zu der Verbindung B + C besitzen soll, so disponirt der Körper D + E den Körper C, sich mit dem Bestandtheil B zu verbinden, um als B + C wiederum mit D + E eine Verbindung von höherer Zusammensetzung (B + C) + (D + E) einzugehen, und A wird ausgeschieden.

§ 9.

Im *Allgemeinen* hängt die Grösse der chemischen Verwandtschaft von der Grösse der electrischen Differenz ab, und beide laufen einander parallel. Nach diesem Gesetz müssten sich von je drei Körpern, die mit einander in Berührung kommen, *immer* die beiden mit einander verbinden, welche im grössten electri-

schen Gegensatz zu einander ständen. Dies ist indessen keineswegs immer der Fall. Vielmehr wird das in Rede stehende allgemeine Gesetz modificirt durch den Einfluss der Wärme, von welcher, wie gezeigt worden ist, die Aggregationsform der aus der Verwandtschaft resultirenden Verbindungen abhängt. Werden nämlich die Verwandtschaften bei *hohen* Temperaturen thätig, so können sich gegen das allgemeine Gesetz von je drei Körpern, welche zusammengebracht werden, zwei, welche *nicht* im grössten electrischen Gegensatz zu einander stehen, verbinden, falls entweder diese ihre Verbindung, oder der dritte isolirt bleibende Körper bei der gegebenen Temperatur *elastischflüssig* ist; weil neben der electrischen Verwandtschaft auch die Verwandtschaft der Wärme zu der zu bildenden Substanz hinzukommt. Nun haben (nach § 4) die elastischflüssigen Körper, verglichen mit starren und tropfbarflüssigen, die grösste Verwandtschaft zur Wärme; die letztere veranlasst also die Bildung elastischflüssiger Verbindungen gleichsam durch disponirende Wahlverwandtschaft. — Umgekehrt können sich bei Abwesenheit oder mangelnder Verwandtschaft der Wärme bei niedriger Temperatur ebenfalls gegen das Gesetz, dass sich immer die grössten electrischen Gegensätze mit einander verbinden, *starre* Verbindungen bilden, weil alsdann zu der electrischen Anziehung der geringeren Gegensätze die grössere Anziehung der *Cohäsionskräfte* hinzukommt. — Diese beiden Gesetze sind nach Berthollet, der zuerst auf ihre durchgreifende Geltung aufmerksam machte, benannt worden.

§ 10.

Da alle chemische Anziehung von den entgegengesetzten Electricitäten abhängt, welche durch die,

bei der Berührung heterogener Körper auftretende, electromotorische Kraft erregt werden, so ist klar, dass, wie es nur *zwei* entgegengesetzte, sich wechselseitig anziehende, Electricitäten giebt, so auch chemische Anziehung zu einer Zeit immer nur zwischen *zwei* differenten Materien stattfinden kann. Wenn daher etwa *drei Arten* von Materie, die als solche mit verschiedenen electromotorischen Kräften begabt sein müssen, zusammengebracht werden, so vereinigen sich, unter übrigens für die Verbindung gleich günstigen Umständen (§ 9), nur die beiden mit einander, welche in dem grössten electrischen Gegensatz stehen. Der electrische Gegensatz der ponderablen Materie hat bei den Bildungen der anorganischen Natur die Bedeutung der Geschlechtsverschiedenheit in der organischen, und das in der letzteren geltende Gesetz, dass sich nur die verschiedenen Geschlechter *gleicher Gattungen* mit einander paaren, spricht sich dadurch auch in der anorganischen Natur aus, dass sich zwei heterogene Körper nur dann mit einander verbinden, wenn sie entweder einfach sind, oder sich auf einer gleichen Stufe der Zusammensetzung befinden. Die niedrigste Stufe der Zusammensetzung tritt also ein, wenn sich zwei Elemente zu einer *binären* Verbindung vereinigen; die nächstfolgende, wenn zwei binäre Körper einen *quaternären* bilden; die höchste endlich, welche nur in seltenen Fällen überschritten wird, wenn zwei quaternäre Verbindungen zu einer *oktonären* zusammentreten. Dieses Bildungsgesetz der anorganischen Natur (welches durch einzelne Ausnahmen eben so wenig, wie der normale Geschlechtsverkehr gleicher Gattungen organischer Naturkörper durch Bastardbildungen, seine Geltung verlieren kann,) bezeichnet man mit dem Namen *Binäritätsgesetz.*

§ 11.

Von den beiden Elementen, aus deren Vereinigung der binäre Körper mit veränderten Eigenschaften hervorgeht; kann man das eine, und zwar das electropositive, als mehr *passiv* oder als den *Träger* der Veränderung; das andere, also das electronegative, als mehr *aktiv* oder als den *Erzeuger* der Veränderung betrachten. Zur Bezeichnung dieses Verhältnisses hat man eigne Namen, für das electropositive Element den Ausdruck *Radikal*, für das electronegative den Ausdruck *Zünder* gewählt. — Obgleich demnach das Radikal sich gegen den Zünder immer electropositiv verhält, so kann dasselbe doch im Allgemeinen sich entweder mehr zum positiven oder zum negativen Pol der Spannungsreihe (§ 3) hinneigen. Ist das erstere der Fall, so nennt man die binäre Verbindung *Basis:* gehört das Radikal hingegen zur electronegativen Gruppe der Elemente, so heisst die binäre Verbindung *Säure* *). Säure und Basis bilden also hinsichtlich der Natur ihres Radikals unter den binären Körpern denselben Gegensatz, wie Zünder und Radikal unter den Elementen, und üben daher eine kräftige Anziehung auf einander aus. Die quaternäre Verbindung, welche aus der Vereinigung von Säure und Basis hervorgeht, heisst *Salz.* — In den Salzen ist die differente Natur ihrer beiden Bestandtheile im Allgemeinen ausgeglichen, *neutralisirt;* die Salze sind daher indifferent oder üben doch nur schwache Verwandtschaftskräfte aus, die sich jedoch in der Bildung oktonärer Verbindungen, der *Doppelsalze,* aussprechen können. — Zusammenge-

*) Eine Berichtigung des Begriffs *Säure*, der hier nur im Allgemeinen angedeutet werden kann, weiter unten beim *Sauerstoff.*

setztere Verbindungen bilden sich nur unter besonders günstigen und daher selten zu erfüllenden Bedingungen, weil die Verwandtschaftskräfte im Allgemeinen mit dem Grade der Zusammensetzung abnehmen. Die binären Verbindungen scheinen zwar in letzterer Beziehung eine Ausnahme zu machen, indem sie oft kräftigere Verwandtschaften ausüben, als die Grundstoffe; allein diese Thatsache erklärt sich aus dem Umstand, dass die Aggregationsform der binären Verbindungen in der Regel der Äusserung der Verwandtschaftskräfte günstiger ist, als die der Elemente, die meistens bei der gewöhnlichen Temperatur in starrer Form auftreten.

§ 12.

Obgleich nach der Bestimmung des vorhergehenden § der Name *Salz* ohne alle Beschränkung jeder *quaternären* Verbindung beigelegt worden ist, so verdient doch der Umstand besonders hervorgehoben zu werden, dass in der, die Salze constituirenden, Säure und Basis gewöhnlich ein und derselbe Zünder enthalten zu sein pflegt. Hieraus folgt, dass es eben so viele Hauptgruppen von Salzen, als Zünder giebt. — Ähnlich verhält es sich mit den Doppelsalzen. Diese bilden sich nämlich auf entsprechende Weise vorzüglich dann, wenn in beiden constituirenden Salzen dieselbe Säure zugegen ist, seltener, wenn beide Salze eine und dieselbe Basis enthalten, und am seltensten, wenn beide Salze sowohl hinsichtlich der Säure, als der Basis verschieden sind. — Die aufgezählten Fälle werden noch durch einige andere vermehrt, von welchen gelegentlich weiter unten die Rede sein wird.

§ 13.

Die bisher erörterten Gesetze bezogen sich auf das Qualitative des chemischen Processes. Ganz besonders aber wird die chemische Anziehung charakterisirt und von anderen Arten der Anziehung unterschieden durch die quantitativen Verhältnisse, welche sie darbietet. In dieser Beziehung gilt zunächst als allgemeinstes Gesetz: dass die heterogenen Körper bei ihrer chemischen Verbindung festen einfachen Gewichts- und Raumsverhältnissen folgen. Die weitere Ausführung dieses Gesetzes macht den Gegenstand der *Stöchiometrie* aus.

§ 14.

Was zuerst die Gewichtsverhältnisse betrifft, so vereinigen sich die differenten Arten der Materie entweder nur in *einem* oder in mehreren festen Verhältnissen, und zwar im letzten Fall nach dem Gesetz, dass das zweite, dritte Verhältniss u. s. w. stets ein Multiplum oder Submultiplum des ersten ist. — Dazu kommt ferner, dass mit den niedrigsten Verhältnissen *einer* Art der Materie zu allen übrigen, auch die Verhältnisse aller übrigen zu einander gegeben sind, oder mit anderen Worten: das Verhältniss, in welchem sich die Körper A, B, C . . . mit einem anderen Körper X verbinden, ist auch das Verhältniss, in welchem sich die Körper A, B, C . . . unter sich verbinden. — Die Zahlen, welche bezogen auf irgend eine willkührlich gewählte Einheit, jene niedrigsten Verbindungsverhältnisse ausdrücken, nennt man *chemische Äquivalente, Atomenzahlen, Mischungsgewichte, Antheile* u. s. w. — Wenn die Mischungsgewichte der Elemente gegeben sind, so ist das Mischungsgewicht einer jeden Verbindung gleich der Summe der Mischungsgewichte der in ihr enthaltenen Elemente.

Zur näheren Erörterung dieser stöchiometrischen Verhältnisse mögen noch die nachfolgenden Bemerkungen dienen.

Bezeichnet man durch die Buchstaben A, B, C... die einzelnen heterogenen Arten der Materie, und setzt man ferner, dass 1 Gewichtstheil A bei seiner chemischen Verbindung mit B, C... *wenigstens* x Gewichtstheile B und y Gewichtstheile C aufnimmt, so erhalten wir zunächst die Verbindungen A + xB und A + yC Verbindet sich A noch in anderen Verhältnissen mit B und C, so sind diese enthalten in den Reihen

A + 2xB, A + 3xB, ... A + 7xB;
A + 2yC, A + 3yC, ... A + 7yC;

so dass, der Erfahrung nach, die Vervielfältignng des einen Bestandtheils im höchsten Fall das Siebenfache *) betragen kann. Die fortlaufende Reihe der Faktoren von 1 bis 7 kann noch durch gebrochene Zahlen vermehrt werden, so dass auch z. B. die Formel A + $1\frac{1}{2}$xB vorkommen könnte, an deren Stelle man jedoch lieber die Formel 2A + 3xB zu setzen pflegt, welche dasselbe Verhältniss zwischen A und B enthält, und vielleicht am richtigsten in die Formel (A + 2B) + (A + 2xB) zu verwandeln sein möchte. Vgl. unten die *Erdmetalle* und die *schweren basenbildenden Metalle des ersten Ranges*. — Mit dem niedrigsten Verhältniss von A zu B und A zu C ist zugleich das niedrigste Verhältniss von B zu C gegeben, denn die Erfahrung lehrt, dass dieses nach den obigen Voraussetzungen = xB + yC ist, welches dann weiter ähnliche Vervielfältigungen, wie A + xB etc. erleiden kann. — Die Mischungsgewichte der Grundstoffe werden auf den *Wasserstoff* als Ein-

*) Dalton bestimmte zuerst das *Zehnfache* als die Gränze dieser Vervielfältigung.

heit bezogen, (s. § 15) weil derselbe unter allen Grundstoffen das kleinste Mischungsgewicht besitzt, und weil die übrigen Mischungsgewichte ungebrochne Multipla dieser Einheit zu sein scheinen *). Andere (z. B. Berzelius) wählen den Sauerstoff zur Einheit. — Wie die procentische Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, welche die analytische oder synthetische Chemie zu ermitteln hat, im Verein mit der atomistischen Auffassung, welche als solche ausserhalb des Bereichs der Erfahrung liegt, zur Bestimmung der Mischungsgewichte führt, kann erst bei der Betrachtung der einzelnen Grundstoffe auseinandergesetzt werden. Wir verweisen zunächst Beispiels halber auf das Kapitel vom Wasserstoff, woselbst aus der Zusammensetzung des Wassers die Mischungsgewichte des Sauerstoffs und Wasserstoffs abgeleitet werden.

§ 15.

Um die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen auf eine einfache, leicht zu übersehende, Weise darzustellen, bezeichnet man die Grundstoffe durch die grossen Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Benennungen, so z. B. das *Kalium* durch K, und legt diesen Buchstaben zugleich die relativen Zahlenwerthe der, den bezeichneten Grundstoffen zukommenden, Mischungsgewichte bei, so dass z. B. K = 40 ist, da das Mischungsgewicht des Kaliums erfahrungsmässig 40 mal grösser ist, als das des Wasserstoffs, auf welches, als Einheit, alle übrigen Mischungsgewichte bezogen werden. Wenn mehrere

*) Diese von Prout aufgestellte Hypothese stimmt mit den Resultaten der neuesten Atomgewichts-Bestimmungen so nahe überein, dass man dieselbe für die wichtigsten Grundstoffe als erwiesen betrachten kann.

Grundstoffe Namen haben, die mit demselben Buchstaben beginnen, so unterscheidet man diese durch Hinzufügung eines zweiten kleinen Buchstabens, wozu man am liebsten den ersten, der den Namen der zu unterscheidenden Grundstoffe nicht gemeinschaftlich ist, wählt. Es folgen hier die stöchiometrischen Zeichen der Grundstoffe alphabetisch geordnet, mit Hinzufügung ihrer Mischungsgewichte:

Ag = 108 = Argentum, Silber.
Al = 14 = Alumium, Alumium.
As = 75 = Arsenium, Arsen.
Au = 100 = Aurum, Gold.
B = 11 = Borum, Bor.
Ba = 68 = Baryum, Baryum.
Be = 28 = Beryllium, Beryllium.
Bi = 106 = Bismuthum, Wismuth.
Br = 80 = Bromum, Brom.
C = 6 = Carboneum, Kohlenstoff.
Ca = 20 = Calcium, Calcium.
Cd = 56 = Cadmium, Cadmium.
Ce = 46 = Cerium, Cerium.
Cl = 36 = Chlorum, Chlor.
Co = 30 = Cobaltum, Kobalt.
Cr = 28 = Chromium, Chrom.
Cu = 32 = Cuprum, Kupfer.
Dy = ? = Didymium, Didym.
Er = ? = Erbium, Erbium.
F = 18 = Fluorium, Fluor.
Fe = 28 = Ferrum, Eisen.
H = 1 = Hydrogenium, Wasserstoff.
Hg = 100 = Hydrargyrum, Quecksilber.
I = 124 = Iodium, Iod.
Ir = 100 = Iridium, Iridium.
K = 40 = Kalium, Kalium.
L = 8 = Lithium, Lithium.

La = ? = Lanthanium, Lanthan.
Mg = 12 = Magnesium, Magnesium.
Mn = 28 = Manganum, Mangan.
Mo = 48 = Molybdaenum, Molybdän.
N = 14 = Nitrogenium, Stickstoff.
Na = 24 = Natrium, Natrium.
Ni = 30 = Niccolum, Nickel.
O = 8 = Oxygenium, Sauerstoff.
Os = 124 = Osmium, Osmium.
P = 32 = Phosphorus, Phosphor.
Pb = 104 = Plumbum, Blei.
Pd = 52 = Palladium, Palladium.
Pt = 100 = Platinum, Platin.
R = 52 = Rhodium, Rhodium.
S = 16 = Sulphur, Schwefel.
Sb = 128 = Stibium, Antimon.
Se = 40 = Selenum, Selen.
Si = 22 = Silicium, Kiesel.
Sn = 60 = Stannum, Zinn.
Sr = 44 = Strontium, Strontium.
Ta = 184 = Tantalum, Tantal.
Te = 64 = Tellurium, Tellur.
Tb = ? = Terbium, Terbium.
Th = 60 = Thorium, Thor.
Ti = 24 = Titanium, Titan.
U = 60 = Uranium, Uran.
V = 68 = Vanadium, Vanadium,
W = 96 = Wolframium, Wolfram.
Y = 32 = Yttrium, Yttrium.
Zn = 32 = Zincum, Zink.
Zr = 33 = Zirconium, Zirkonium.

Die binären Verbindungen bezeichnet man dadurch, dass man die Zeichen der beiden elementaren Bestandtheile unmittelbar, ohne Anwendung des + zusammensetzt, wobei immer der electropositive Bestand-

theil, das Radikal, vorangestellt wird; so bezeichnet z. B. die Formel SO eine Verbindung aus 1 At. oder 16 Gewichtstheilen Schwefel mit 1 At. oder 8 Gewichtstheilen Sauerstoff. Ist in der binären Verbindung der eine Bestandtheil in mehrfacher Atomenmenge zugegen, so deutet man dies durch eine Zahl an, welche oben zur Rechten des Zeichens gesetzt wird: so bezeichnet die Formel SO^2 eine Verbindung aus 1 At. Schwefel mit 2 Atomen Sauerstoff. (Weil man fürchtete, dass diese Bezeichnungsweise zu einer Verwechslung mit den Exponenten der Mathematiker Anlass geben möchte, so schreiben Andere SO_2. Wir behalten die erste Weise bei.) — Zur Bezeichnung der Salze verbindet man die Zeichen der beiden binären Bestandtheile durch das +, wobei wiederum die electropositive binäre Verbindung, die Basis, zu Anfang gesetzt wird, z. B. $KO + SO^3$. (Andere trennen die beiden binären Formeln nur durch ein Komma, z. B. KO, SO^3.) Wären 2 At. der Basis mit 1 At. Säure verbunden, so würde dies durch die Formel $2KO + SO^3$ ausgedrückt, wobei der Faktor 2 sich, eben wie in den mathematischen Formeln, bis auf das erste + erstreckt. $KO + 2SO^3$ wäre umgekehrt eine Verbindung von 1 At. Basis mit 2 At. Säure; $2(KO + SO^3)$ oder $(KO + SO^3)^2$ dagegen 2 Atome der Verbindung $KO + SO^3$. — Die Bezeichnung der Doppelsalze ist ganz der der einfachen Salze analog. — Da die Sauerstoffverbindungen unter allen die wichtigsten sind, und am häufigsten vorkommen, so pflegt man auch wohl die Anzahl der Sauerstoffatome, um den Ueberblick noch mehr zu erleichtern, durch Punkte, welche man oben über die Radikale setzt, auszudrücken, und dann das + Zeichen bei den Salzen wegzulassen; so ist z. B. $SO^3 = \dot{S}$; $KO + SO^3 = K\dot{S}$. Auf ähnliche Weise be-

zeichnet man die Schwefelatome, im Fall der Schwefel den Zünder in der Verbindung ausmacht, durch Kommata; so ist z. B. $KS^3 = \dot{K}$. Diese letztere Bezeichnungsweise findet indessen mehr in der Mineralogie, als in der Chemie Anwendung.

§ 16.

Den bestimmten Mischungsgewichten entsprechen bestimmte Raumsverhältnisse. Diese letzteren beziehen sich jedoch nur auf den elastischflüssigen Zustand der Materie, der daher in allen Fällen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck (gewöhnlich bei 0° C *) und 28″ P) verglichen werden muss. Die Einfachheit dieser Verhältnisse ist sehr gross; denn die bisher beobachteten Verhältnisse der Volumina, in welchen sich heterogene Körper mit einander verbinden, sind 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 6, 1 : 9 und 1 : 10. Im Fall das Produkt der Vereinigung zweier Gase ebenfalls gasförmig ist, beträgt das Volumen desselben in der Regel weniger, als die Summe der Volumina der beiden constituirenden Gase, indem eine Condensation auf $\frac{6}{7}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{4}{7}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ u. s. w. eintritt; nur wenn sich gleiche Volumina mit einander verbinden, findet in der Regel keine Condensation Statt **). Obgleich sich diese Volumenverhältnisse in der Erfahrung nur bei solchen Körpern nachweisen lassen, die entweder schon unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig

*) Alle ferneren Temperaturangaben sind nach der hundertheiligen Skale.

**) Das einzigste Beispiel, wo das Volumen des Produkts grösser ist als die Summe der Volumina der Bestandtheile, bietet nach Mitscherlich das Schwefelquecksilber dar, indem 6 Vol. Quecksilber sich mit 1 Vol. Schwefel zu 9 Vol. Schwefelquecksilber verbinden sollen. Diese Angabe bedarf gewiss einer weiteren Bestätigung.

sind, oder bei höheren Temperaturen in diesen Zustand versetzt werden können, also im Ganzen nur bei einer geringen Anzahl von Grundstoffen: so ist es doch im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die Einfachheit der Volumenverhältnisse sich auf alle Grundstoffe erstreckt, und es wird daher erlaubt sein, diese Theorie durch Schlüsse, die auf Analogie beruhen, auch auf solche Fälle auszudehnen, welche auf dem Wege der Erfahrung nicht vollständig entschieden werden können. Vergl. die verschiedenen Ansichten über die Volumenverhältnisse der *Kohlensäure*.

§ 17.

Ungeachtet die engsten und einfachsten Beziehungen zwischen den Mischungsgewichten und Volumenverhältnissen stattfinden, so rechtfertigt die Erfahrung doch keineswegs die von Einigen (Gay-Lussac, Berzelius und dessen Schule, Dumas u. A. m.) aufgestellte Behauptung, dass sich die Mischungsgewichte der Elemente wie die specifischen Gewichte derselben im gasförmigen Zustand verhalten, oder, dass gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten sollen. Man hat dies nämlich aus dem Umstand schliessen wollen, dass alle Gasarten erstens beim Erwärmen (nahe zu) einen gleichen Ausdehnungs-Coefficienten besitzen, und zweitens bis zu einer gewissen Gränze dem Mariotteschen Gesetz unterworfen sind. Daraus, meinte man, gehe hervor: „dass die Constitution aller Gasarten vollkommen gleich sei, dass die Atome derselben sich in gleichen Entfernungen von einander befänden, und dass also zwei Gase bei gleichem Volumen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten müssten.“ Allein dieser Schluss wäre jedenfalls nur dann richtig, wenn weiter vorausgesetzt würde, dass alle Atome (wenigstens der

gasförmigen Körper) gleich *gross* seien, und steht ferner mit der Thatsache geradezu im Widerspruch, dass der gleiche Ausdehnungs-Coefficient und das Mariottesche Gesetz sich auch auf solche *zusammengesetzte* Gasarten erstreckt, bei welchen erfahrungsmässig eine *Verdichtung* ihrer Bestandtheile eingetreten, und mithin in einem gegebenen Volumen eine grössere Anzahl von Atomen enthalten ist, als in einem gleichen Volumen ihrer Bestandtheile. — Das Nähere bei den einzelnen Grundstoffen, namentlich beim Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Schwefel und Quecksilber.

§ 18.

Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass die Verschiedenheit der einzelnen Arten der ponderablen Materie zunächst theils von der ursprünglich verschiedenen *Qualität* der Grundstoffe, theils von den *quantitativ* verschiedenen Verhältnissen, in welchen sich ein und dieselben Grundstoffe mit einander verbinden können, abzuleiten ist. Ausserdem aber kommen Fälle vor, wo Körper von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen. Man nennt solche Körper *isomerische*, und sucht die Ursache ihrer Ungleichheit in einer verschiedenen *Molekular-Anordnung* ihrer Elemente. (Von einer weiteren Unterscheidung der isomerischen Körper wird gelegentlich weiter unten die Rede sein.)

Eintheilung der Grundstoffe.

§ 19.

Grundstoffe nennt man diejenigen Substanzen, welche die analytische Chemie auf ihrem gegenwärtigen Standpunkt nicht weiter in heterogene Bestandtheile zu zerlegen fähig ist. Obgleich also keineswegs die absolute Einfachheit dieser Substanzen mit dem Ausdruck Grundstoff oder Element behauptet werden soll, so macht doch das in der Natur des chemischen Processes begründete Binäritätsgesetz (§ 10) die Annahme wahrscheinlich, dass entweder *jedes* der bisher angenommenen Elemente, oder auch *keines* derselben der weiteren Zerlegung fähig ist. — Die Zahl der gegenwärtig bekannten Elemente beläuft sich auf 58; doch ist im höchsten Grade wahrscheinlich, dass diese Zahl noch vermehrt werden wird, indem unter Annahme einer weiter unten (§ 30) zu erwähnenden Hypothese eine Bezeichnung der Lücken, welche durch das Fehlen mehrerer Grundstoffe in der Spannungsreihe entstehen, möglich wird.

§ 20.

Da die chemische Differenz im Allgemeinen der electrischen Polarität parallel läuft (§ 9), so muss auch der chemische Charakter der Grundstoffe mit dem electrischen zusammentreffen. Die Grundstoffe werden daher am natürlichsten zwei Hauptklassen nach der Verschiedenheit ihrer Verwandtschaft zu den entgegengesetzten Electricitäten bilden, also in eine *electronegative* und eine *electropositive* Gruppe zerfallen. An die Spitze der beiden Gruppen werden die beiden Elemente von absolutem electrischen Werth (§ 3) treten. An diese beiden Pole schliessen sich zunächst diejenigen Elemente an, welche zwar schon einen *relativen*

electrischen Werth besitzen, aber dessen ungeachtet eine entschieden vorwaltende Verwandtschaft zu *einer* der beiden entgegengesetzten Electricitäten an den Tag legen. Es folgen stufenweise die weniger differenten Elemente; die Differenz nimmt mehr und mehr ab, die Relativität mehr und mehr zu, bis endlich beide Gruppen zusammenstossen und sich in einander verlieren, welcher Punkt in der Spannungsreihe durch die Elemente von amphoterer Natur ausgefüllt wird. Die in der Mitte der Spannungsreihe stehenden Elemente sind von einer solchen Beschaffenheit, dass sie nicht nur keine vorwaltende Verwandtschaft zu einer von beiden Electricitäten an den Tag legen, sondern überhaupt nur eine sehr geringe Verwandtschaft zur Electricität besitzen, — sie sind in jeder Beziehung *indifferent;* — während andererseits die Elemente an den Enden der Spannungsreihe (und zwar besonders die electronegativen) diejenige Electricität, welche sie beim Contact erhalten, sehr energisch zurückhalten. — Die Spannungsreihe der Elemente kann unter dem Bilde eines Magnets vorgestellt werden, dessen Pole an den Enden, dessen Indifferenzpunkt in der Mitte liegt, und dessen Intensität von den Polen nach der Mitte hin in *raschem* Abnehmen begriffen ist.

§ 21.

Wir lassen hier zunächst die *electrochemische Spannungsreihe* der Grundstoffe folgen. Sie ist ihrer *Idee* nach das höchste und letzte Resultat der gegenseitigen Durchdringung von Theorie und Erfahrung; daher sich denn ihre eigentliche Begründung durch das ganze Gebiet der Chemie fortzieht. In den nächstfolgenden §§ können nur einige ihrer Hauptmomente im Voraus gewürdigt werden.

Nicht-Metalle. — **Metalle.**

— *Sauerstoff.*

Zunder. Halbzünder.

I. II. **Fluor**, **Chlor**, **Brom**, **Iod**, **Schwefel**, **Selen**, **Tellur**, **Phosphor**, **Arsen**, **Antimon**, **Osmium ?**, **Bor**, **Kiesel**, **Titan**, **Tantal**

Schwere Metalle.

Säurenbildende. I. **Chrom**, **Molybdän**, **Vanadium**, **Wolfram**

Edle Metalle. II. **Zinn**, **Gold**, **Platin**, **Iridium**, **Rhodium**, **Palladium**, **Silber**, **Quecksilber**

Basenbildende. II. **Kupfer**, **Wismuth**, **Blei**, **Cadmium**, **Zink**, **Nickel**, **Kobalt**

I. **Eisen**, **Mangan**, **Uran**

Leichte Metalle.

Erdmetalle. **Yttrium (Erbium und Terbium)**, **Cerium (Didym und Lanthan)**, **Thorium**, **Zirkonium**, **Alumium**, **Beryllium**, **Magnesium**

Alkalimetalle. II. **Calcium**, **Strontium**, **Baryum**

I. **Lithium**, **Natrium**, **Kalium**

Wasserstoff. +

Die Gründe, aus welchen Stickstoff und Kohlenstoff in der vorstehenden Spannungsreihe keinen Platz finden konnten, siehe unten § 28. — Die vier Grundstoffe: Erbium, Terbium, Lanthan und Didym sind fast nur dem Namen nach bekannt, so dass sich über ihre Stellung in der Spannungsreihe nichts weiter aussagen lässt, als dass sie zu den Erdmetallen gehören.

§ 22.

In den beiden polaren Elementen, Sauerstoff und Wasserstoff spricht sich der § 11 erwähnte Gegensatz der Activität und Passivität bei der chemischen Verbindung am deutlichsten aus; der Sauerstoff ist der vollkommenste *Zünder*, der Wasserstoff der am meisten *verbrennliche* Körper. Die Rolle des Sauerstoffs können jedoch auch, obwohl in abnehmendem Grade, die dem Sauerstoff zunächst stehenden Körper, die *Zünder* und *Halbzünder* übernehmen. Diese bilden daher unter dem gemeinschaftlichen Namen der *Nicht-Metalle* einen Gegensatz zu allen übrigen Grundstoffen, oder den *Metallen*, welche meistens als Radikale in die binären Verbindungen eingehen. Obgleich hiermit die wesentlichste Unterscheidung der Metalle und Nicht-Metalle gegeben ist, so wird doch wegen der Relativität der Begriffe: *Zünder* und *Radikal* (denn einerseits verhalten sich die electropositiveren Nicht-Metalle gegen die electronegativeren als Radikale, und andererseits scheinen auch die electronegativeren Metalle gegen die electropositiveren die Rolle des Zünders übernehmen zu können,) ein bestimmteres Unterscheidungsmerkmal beider Klassen nothwendig. Als solches dient das Verhalten gegen den Wasserstoff: die Nicht-Metalle bilden mit dem Wasserstoff *elastisch-flüssige* Verbindungen, während

die Metalle keine Verwandtschaft zum Wasserstoff kund geben. Das vorhandene oder fehlende Leitungsvermögen für die Electricität und Wärme als Merkmal der Metalle und Nicht-Metalle aufzustellen, wie gewöhnlich geschieht, ist theils unpraktisch, weil das Verhalten der Grundstoffe in dieser Hinsicht nicht in allen Fällen ermittelt worden ist, theils unwissenschaftlich, weil das Leitungsvermögen für die genannten Imponderabilien nicht unwandelbar an die *Art* der Materie geknüpft ist, vielmehr als abhängig von *Aggregationsform* und *Molecular-Anordnung* derselben betrachtet werden muss *).

§ 23.

Die weiteren Unterabtheilungen der Nicht-Metalle beruhen auf dem Grade der Electronegativität, oder auf der grösseren oder geringeren Fähigkeit, die active Rolle beim chemischen Process zu übernehmen. Die *Zünder*, welche diese Eigenschaft im ausgezeichnetsten Grade besitzen, verbinden sich fast ohne Ausnahme direct mit allen Metallen, und unterscheiden sich ausserdem von den *Halbzündern* theils dadurch, dass ein jeder von ihnen zur Entstehung einer eigenthümlichen Gruppe von Salzen Veranlassung giebt, theils und zwar bestimmter durch die saure Re-

*) Wollte man daran Anstoss nehmen, dass nach dem gewählten Eintheilungsprincip Grundstoffe, wie *Tellur* und *Antimon*, welche Eigenschaften besitzen, die der tägliche Sprachgebrauch den Metallen beilegt, *Nicht-Metalle* genannt werden, so würde sich leicht ein mehr angemessener Ausdruck an die Stelle setzen lassen. Allein es ist kein Grund vorhanden, weshalb man gegen den Begriff Metall eine grössere Pietät an den Tag legen sollte, als gegen die Begriffe *Salz*, *Säure* u. s. w., die in der Chemie ebenfalls eine veränderte Bedeutung erhalten haben.

action *) ihrer Wasserstoffverbindungen. Der Unterschied der Zünder des ersten und des zweiten Ranges beruht theils wieder auf dem Grad ihrer Zünderqualität, theils bestimmter darauf, dass die ersteren sich nicht direct mit dem Sauerstoff verbinden, weil die electrische Differenz zwischen ihnen und dem Sauerstoff zu unbedeutend ist. *Bor* und *Kiesel* stehen auf der Gränze zwischen den Nicht-Metallen und den Metallen.

§ 24.

Die Metalle zerfallen zunächst in *schwere* und *leichte*, eine Unterscheidung, die zwar von der Verschiedenheit ihrer specifischen Gewichte abgeleitet ist, mit grösserer Bestimmtheit aber, da die Begriffe *schwer* und *leicht* zu schwankend sind **), auf das Verhalten der Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoff, oder der *Metalloxyde*, gegen den Wasserstoff zurückgeführt wird. Aus der Stellung, welche die schweren und leichten Metalle in der Spannungsreihe einnehmen, erhellt, dass die letzteren eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen müssen, als die ersteren, und dass daher die leichten Metalle auch schwieriger zu *reduciren*, d. h. vom Sauerstoff zu trennen sind. Die electrochemische Verschiedenheit beider Metallgruppen besteht also darin, dass die schweren Metalle aus ihren Oxyden (Sauerstoffverbindungen) durch den Wasserstoff, welcher sich mit dem Sauerstoff des Oxyds verbindet, (bei höherer Tem-

*) Worunter hier zunächst nur die Eigenschaft, Lackmus zu röthen, verstanden wird.

**) Sonderbarer Weise findet sich gerade dasjenige Metall, welches wegen der specifischen Schwere seiner Verbindungen den Namen *Baryum* (ἡ βαρυτης) erhalten hat, unter den *leichten* Metallen.

peratur) reducirt werden können, während die Reduction der leichten Metalle auf diese Weise nicht gelingt. Das *Mangan* steht in der Mitte zwischen beiden Gruppen, und sollte nach dem gegebenen Eintheilungsprincip zu den leichten Metallen gerechnet werden; wegen seiner übrigen Eigenschaften aber, und besonders wegen seiner grossen Analogie mit dem Eisen wird das Mangan angemessener zu den schweren Metallen gestellt.

§ 25.

Was zuerst die leichten Metalle betrifft, so werden dieselben nach der Löslichkeit ihrer Oxyde in zwei Unterabtheilungen gebracht: *Alkalimetalle*, deren Oxyde im Wasser löslich sind, und *Erdmetalle*, deren Oxyde vom Wasser nicht gelöst werden. Das *Magnesium* bildet das Übergangsglied, indem das Magnesiumoxyd über 5000 Theile Wasser zur Auflösung erfordert. — Die leichten Metalle sind zum grössten Theil noch wenig untersucht, weil die grosse Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff die Reduction bedeutend erschwert, dadurch aber zugleich die grosse Electropositivität der Radikale beurkundet. Die Eigenschaften der Oxyde der leichten Metalle, welche nach der angeführten Verschiedenheit in ihrem Verhalten zum Wasser, entweder *Alkalien* oder *Erden* genannt werden, müssen daher die Grundlage für die Eintheilung abgeben, und das Verhalten derselben zum Wasser ist deshalb mit Recht hervorgehoben worden, weil im Allgemeinen bei den Oxyden der leichten Metalle Auflöslichkeit im Wasser und Electropositivität gleichen Schritt halten. In derselben Beziehung unterscheiden sich auch die Alkalimetalle des ersten und zweiten Ranges, welche letzteren auch *alkalische Erdmetalle* genannt werden. Genauer lässt

sich die Unterscheidung beider dadurch feststellen, dass nur die Verbindungen der Alkalien des ersten Ranges mit der Kohlensäure im Wasser löslich sind. — Die Erdmetalle sind von Anderen zu den Halbzündern hinaufgerückt worden, und zwar aus Gründen, die weiter unten bei der speciellen Betrachtung der Erdmetalle beleuchtet werden sollen.

§ 26.

Das Unterscheidungsmerkmal der *säuren-* und *basenbildenden* Metalle, welche die Hauptabtheilungen der schweren Metalle ausmachen, ist zugleich mit dem Namen gegeben: die Verbindungen der ersteren mit den Zündern verhalten sich im Allgemeinen wie Säuren, die der letzteren wie Basen. Da indessen das Relative und Schwankende dieser Begriffe, auf welches schon früher hingewiesen worden ist, besonders in der Mitte der Spannungsreihe, wo die electronegativen und positiven Elemente unmerklich in einander übergehen, fühlbar werden muss, so entsteht hier vor Allem das Bedürfniss eines bestimmteren Unterscheidungsmerkmals. Dieses findet sich sowohl für die Haupt- als Unterabtheilungen der schweren Metalle in dem verschiedenen Verhalten der Metallsalze gegen den Schwefelwasserstoff und die Schwefelalkalien. Weil dies Verhalten eine nähere Bekanntschaft mit den erwähnten Stoffen voraussetzt, so kann dasselbe erst weiter unten (im 13ten Kap.) zur Sprache kommen. — *Tantal* und *Titan* machen den Übergang von den Metallen zu den Nicht-Metallen.

§ 27.

Schliesslich ist noch der Eintheilung der schweren Metalle in *edle* und *unedle*, die in mancher Beziehung Vortheile gewährt, Erwähnung zu thun.

Unedel nennt man bekanntlich im täglichen Leben solche Metalle, die dem Einfluss der Atmosphäre ausgesetzt ihren Glanz verlieren, anlaufen, rosten; *edle* hingegen solche, welche unter denselben Umständen ihren Glanz behalten. Das Rosten, Anlaufen etc. der unedlen Metalle besteht in einer chemischen Verbindung des Metalls mit dem Sauerstoff der Atmosphäre, und jene Unterscheidung kann daher wissenschaftlich so festgestellt werden, dass die Verwandtschaft der unedlen Metalle zum Sauerstoff durch blosse Temperaturerhöhung bis zur Verbindung beider gesteigert werden kann, während dies nicht nur nicht bei den edlen Metallen möglich ist, sondern umgekehrt sogar die auf anderem Wege gewonnenen Oxyde der edlen Metalle bei höheren Temperaturen in Metall und Sauerstoff zerfallen. Zu den edlen Metallen gehören diejenigen, welche in der Spannungsreihe zwischen Gold und Silber stehen. Das *Quecksilber* (so wie das *Palladium, Rhodium* und *Iridium*) macht den Übergang, indem es, bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, sich mit dem Sauerstoff der Atmosphäre verbindet, bei einer den Siedepunkt des Quecksilbers erreichenden Temperatur den Sauerstoff aber wiederum abgiebt. Die edlen Metalle sind unter allen Grundstoffen die indifferentesten, und stehen daher in der Mitte der Spannungsreihe, deren Indifferenzpunkt sie nach dem Bilde des Magneten repräsentiren.

§ 28.

In der oben § 21 mitgetheilten Spannungsreihe haben zwei Grundstoffe, der Stickstoff und Kohlenstoff keinen Platz finden können, weil die chemischen Verhältnisse derselben so eigenthümlicher Art sind, dass sie mit keinem der übrigen Grundstoffe zusammengestellt werden können. Die meisten Verbindungen des

Kohlenstoffs und Stickstoffs bilden sich nur unter dem Einfluss der Lebenskraft im pflanzlichen und thierischen Organismus; daher denn auch die Betrachtung dieser Verbindungen von der anorganischen Chemie ausgeschlossen ist. Das Gesagte gilt vorzüglich vom Stickstoff, weniger vom Kohlenstoff, der sich schon mehr den anorganischen Grundstoffen anschliesst. Da aber einige Verbindungen des Kohlenstoffs und Stickstoffs auch auf anorganischem Wege sich bilden und gleichsam auf der Gränze zwischen den anorganischen und organischen Bildungen stehen, so werden Stickstoff und Kohlenstoff insoweit auch in der anorganischen Chemie Berücksichtigung verdienen.

§ 29.

Ungeachtet sich zwischen der electrochemischen Spannungsreihe der Grundstoffe und dem Verhalten dieser letzteren gegen die Wärme keine so einfache Beziehung herausstellt, dass aus der Stellung der Grundstoffe in der Spannungsreihe zugleich auf die Verwandtschaft derselben zur Wärme geschlossen werden könnte: so verdient doch hervorgehoben zu werden, dass gerade diejenigen Grundstoffe, welche an den beiden Enden der Spannungsreihe stehen, also in electrischer Beziehung mit den grössten Verwandtschaften begabt sind, andererseits auch die grösste Verwandtschaft zur Wärme besitzen und in Folge davon bei höheren Temperaturen in manchen Verbindungen anderen Grundstoffen von geringerer electrischer Differenz ihren Platz abtreten, um ihre Verwandtschaft zur Wärme zu befriedigen und im isolirten Zustand *gasförmig* aufzutreten.

§ 30.

Am Schlusse dieses allgemeinen Theils möge hier noch einiger Beziehungen der Mischungsgewichte der Grundstoffe, theils zu einander, theils zu den Zahlen, welche die specifische Wärme ausdrücken, gedacht werden.

1. Bei der getroffenen Anordnung der Grundstoffe nach ihrer Analogie, die in der Spannungsreihe enthalten ist, stellen sich in mehreren Fällen je drei derselben durch eine besondere Übereinstimmung ihres chemischen Verhaltens zusammen, so dass in allen dreien *derselbe* chemische Charakter ausgeprägt ist, aber der Intensität nach in *verschiedenem* Grade. Dabei zeigt sich die überraschende Thatsache, dass das Atomengewicht des Elements von mittlerer Intensität gleich ist der halben Summe der Atomengewichte der beiden übrigen zu derselben Gruppe, *Trias*, gehörigen Elemente. Diese Triaden sind in der Spannungsreihe (§ 21) durch Klammern zur Linken bezeichnet. Unter der Voraussetzung, dass dies Gesetz eine allgemeinere Geltung hat, muss die Zahl der Grundstoffe noch sehr unvollständig sein, da nicht alle Grundstoffe Triaden bilden. Für mehrere Triaden scheint nur noch das dritte Glied zu fehlen, so namentlich für Beryllium und Aluminium, Bor und Kiesel, Titan und Tantal. — Döbereiner hat zuerst auf dies Gesetz aufmerksam gemacht.

2. Nach einer zuerst von Dulong und Petit an sieben Metallen und dem Schwefel gemachten Erfahrung, die später von Regnault weiter ausgedehnt und bestätigt worden ist, stehen die Mischungsgewichte der Grundstoffe im umgekehrten Verhältniss ihrer specifischen Wärme, so dass in dem Produkte der Mischungsgewichte in die Zahlen, welche die spe-

cifische Wärme ausdrücken, immer dieselbe Zahl erhalten wird. Da nach der atomistischen Theorie die Mischungsgewichte als die relativen Gewichte der Atome zu betrachten sind, so folgt aus dem in Rede stehenden Gesetz, dass, um je *ein* Atom der verschiedenen Elemente auf *einen* Grad zu erwärmen, überall eine *gleiche* Wärmemenge erforderlich ist.

	Spec. Wärme	M. G.	Produkt beider.
Schwefel	0,20259	16	3,24144
Eisen	0,11379	28	3,18672
Kobalt	0,10696	30	3,20880
Nickel	0,10863	30	3,25890
Zink	0,09555	32	3,05760
Kupfer	0,09515	32	3,04480
Selen	0,08371	40	3,34840
Molybdän * . . .	0,07218	48	3,46464
Palladium	0,05928	52	3,08256
Kadmium	0,05669	56	3,17464
Zinn	0,05623	60	3,37380
Tellur	0,05155	64	3,29920
Wolfram * . . .	0,03636	96	3,49056
Gold	0,03244	100	3,24400
Platin	0,03243	100	3,24300
Iridium *	0,03683	100	3,68300
Quecksilber . . .	0,03332	100	3,33200
Blei	0,03140	104	3,26560
Wismuth	0,03084	106	3,26904
Phosphor	0,18949	32	6,35168
Arsen	0,08140	76	6,18640
Silber	0,05701	108	6,15788
Iod	0,05412	124	6,71088
Antimon	0,05077	128	6,49856

Die mit * bezeichneten Grundstoffe waren nicht ganz frei von fremden Beimengungen, und konnten daher kein genaues Resultat geben. Dass im Übrigen die Übereinstimmung der Produkte nicht grösser ist, hat, abgesehen von den unvermeidlichen Ver-

suchsfehlern, darin seinen Grund, dass jede Bestimmung der specifischen Wärme eines Körpers ein *zusammengesetztes* Resultat giebt, indem neben der specifischen Wärme im engern Sinn immer noch diejenige Wärme gleichzeitig gemessen wird, welche der Körper als latente Wärme bei der Vergrösserung seines Volumens absorbirt. Zum Glück tritt diese letztere genugsam zurück, um nicht das in Rede stehende Gesetz ganz zu verdecken. — Bei den letzten fünf Grundstoffen ist das Produkt doppelt so gross, als bei den vorhergehenden, so dass man sich veranlasst sehen könnte, zu Gunsten dieses Gesetzes das Mischungsgewicht dieser Grundstoffe auf die Hälfte zu reduciren, wenn nicht andere Rücksichten die Beibehaltung der gesetzten Mischungsgewichte nöthig machten. — Hinsichtlich der specifischen Wärme des Kohlenstoffs schwankten die von Regnault gefundenen Werthe zwischen 0,26085 und 0,14600, je nachdem die verschiedenen Arten desselben, als thierische Kohle, Holzkohle, Steinkohle, Anthracit, Graphit und Diamant dem Versuch unterworfen wurden. Liesse sich aus einem einzelnen Faktum dieser Art ein allgemeiner Schluss ziehen, so könnte man einen causalen Zusammenhang zwischen den isomerischen Zuständen (§ 18) der Körper und ihrer specifischen Wärme annehmen. Im Übrigen liefert keiner der gefundenen Werthe, mit dem Mischungsgewicht des Kohlenstoffs (= 6) multiplicirt, ein Produkt, das mit den Produkten der vorstehenden Tabelle übereinstimmte. Der Kohlenstoff bildet also auch in dieser Beziehung eine Ausnahme unter allen übrigen Grundstoffen, deren specifische Wärmen bekannt sind. — Für die *zusammengesetzten* Körper hat Regnault ein ähnliches Gesetz nachgewiesen, welches er mit

folgenden Worten ausdrückt: „Bei allen zusammengesetzten Körpern von gleicher atomistischer und ähnlicher chemischer Zusammensetzung stehen die specifischen Wärmen im umgekehrten Verhältniss der Atomengewichte.“ Verbindungen von *gleicher atomistischer* Zusammensetzung nennt Regnault solche, welche aus einer gleichen relativen Anzahl von Atomen bestehen, z. B. Antimonchlorid und Mangansäure ($SbCl^3$ und MnO^3), in welchen beiden 1 Atom des Radikals mit 3 Atomen des Zünders verbunden ist; — Verbindungen von *ähnlicher chemischer* Zusammensetzung dagegen solche, welche neben der gleichen relativen Zahl von Atomen auch Elemente von analogem chemischen Charakter enthalten, z. B. Antimonchlorid und Arsenbromid ($SbCl^3$ und $AsBr^3$), indem Antimon und Arsen beide zu den Halbzündern, Chlor und Brom beide zu den Zündern des ersten Ranges gehören.

Besonderer Theil.

Die Grundstoffe und ihre Verbindungen.

Abtheilung I.

Die nichtmetallischen Grundstoffe und ihre binären Verbindungen.

Erstes Kapitel.

Sauerstoff.

Die wichtige Rolle des Sauerstoffs in dem chemischen Haushalt der Natur spricht sich zunächst aus in der allgemeinen Verbreitung desselben durch alle drei Naturreiche. Der Sauerstoff ist ein Hauptbestandtheil des Wassers, der Atmosphäre, aller organischen Naturkörper und des grössten Theils der bekannten Erdrinde. Überall aber ist er chemisch verbunden oder mechanisch gemengt mit anderen Elementen; daher man künstlicher Mittel bedarf, um ihn rein und isolirt zu erhalten.

Das einfachste Verfahren beruht auf dem oben (§ 27) erwähnten Umstand, dass die Verbindungen der edlen Metalle mit dem Sauerstoff, deren Darstellung in der Folge gelehrt werden wird, durch die blosse Einwirkung der Wärme zersetzt werden kön-

nen (§ 5); so z. B. die Verbindung des Silbers mit dem Sauerstoff. Auch die Verbindung des Quecksilbers mit dem Sauerstoff, welche unter dem Namen *rother Präcipitat* bekannt ist, zerfällt bei höherer Temperatur in ihre Bestandtheile, da das Quecksilber (§ 27) auf der Gränze zwischen den edlen und unedlen Metallen steht. — Einige Sauerstoffverbindungen der unedlen Metalle, welche mehr, als 1 At. Sauerstoff enthalten, erleiden bei hoher Temperatur eine theilweise Reduction. Dahin gehört namentlich ein in der Natur häufig vorkommendes Fossil, der *Braunstein* oder *Pyrolusit*, welcher in der Hitze einen Theil seines Sauerstoffs gasförmig entweichen lässt. Erleichtert wird diese Operation dadurch, dass man gleichzeitig mit der Wärme Schwefelsäure auf den Braunstein einwirken lässt. Die Zusammensetzung des letzteren wird nämlich durch die Formel MnO^2 ausgedrückt, welche durch Abgeben von 1 At. Sauerstoff in die Formel MnO übergeht. Da nun die Schwefelsäure zum MnO^2 keine, zum MnO aber eine sehr kräftige Verwandtschaft besitzt, so bestimmt diese Verwandtschaft, unterstützt durch die Wärme, den Braunstein, sich durch Abgeben von *ein* O in MnO zu verwandeln und als solches mit der Schwefelsäure zu verbinden. — Am reinsten erhält man den Sauerstoff durch Erhitzen von *chlorsaurem Kali* $= KO+ClO^5$. Die Wärme wirkt hier zersetzend theils durch ihre Repulsivkraft, theils durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff (§ 29), und diese Zersetzung wird begünstigt durch die Verwandtschaft des Chlors zum Kalium. Es wird daher aus $KO+ClO^5$ Chlorkalium $= KCl$ gebildet und die 6 At. Sauerstoff verflüchtigt.

Im isolirten Zustand ist der Sauerstoff *permanent* elastischflüssig, d. h. ein Gas, welches bei keinem

bekannten Druck und keiner bekannten Temperatur zu einem tropfbarflüssigen oder starren Körper verdichtet werden kann; er ist ferner farb-, geruch- und geschmacklos, und sein specifisches Gewicht = 11096 *) (hier, wie bei allen übrigen Gasarten, bezogen auf das spec. Gew. der atmosphärischen Luft, bei einerlei Temperatur und Druck, = 10000).

Der Sauerstoff ist der kräftigste Zünder, das aktivste aller Elemente, und bildet daher den electronegativen Pol der Spannungsreihe. Aus diesem Grunde geht er auch mit allen übrigen Grundstoffen, das demselben zunächst stehende Fluor allein ausgenommen, Verbindungen ein, welche mit dem gemeinschaftlichen Namen der *Oxydationsstufen* bezeichnet werden. Den Akt dieser Verbindung nennt man *Oxydation*, so wie umgekehrt den Akt der Sauerstoffentziehung *Desoxydation*. Die Oxydation der meisten Grundstoffe geschieht *direkt*, d. h. die letzteren verbinden sich ohne Mitwirkung einer andern ponderablen Substanz unmittelbar mit dem Sauerstoff; eine Ausnahme machen jedoch die Zünder des ersten Ranges und die edlen Metalle, die ersteren, weil die electrische Differenz zwischen ihnen und dem Sauerstoff zu unbedeutend ist, die anderen wegen ihrer allgemeinen Indifferenz.

Die *Oxyde* zerfallen im Allgemeinen, wie alle binären Verbindungen, nach den in §. 11 gegebenen Bestimmungen in *Säuren* und *Basen;* sie sind Säuren, wenn das Radikal derselben entweder zu den Nichtmetallen oder zu der säurenbildenden Klasse der

*) Die specifischen Gewichte der Gase sind immer aus den Mischungsgewichten unter Berücksichtigung der Volumenverhältnisse berechnet. Die empirisch gefundenen Zahlen kommen den berechneten in der Regel so nahe, dass die Differenzen innerhalb der *unvermeidlichen* Versuchsfehler liegen.

schweren Metalle, Basen hingegen, wenn das Radikal zu einer der übrigen Abtheilungen der Metalle gehört. Wie aber von selbst erhellt, muss der electrische Werth einer binären Verbindung der mittleren Summe der electrischen Werthe ihrer Bestandtheile gleich sein, und es wird daher auch eine *Säure* aus der Vereinigung des Sauerstoffs mit einem Radikal, welches im Allgemeinen zu den *basenbildenden* gehört, hervorgehen können, wenn der erstere in überwiegender Atomenmenge hinzutritt. So ist z. B. das Mangan unter allen schweren Metallen das electropositivste, und dennoch ist dasselbe fähig, mit dem Sauerstoff in einem gewissen Verhältniss eine Säure zu bilden. Was in dieser Beziehung vom Sauerstoff gesagt ist, gilt auch von den übrigen Zündern. — Dass auf der andern Seite aus einer Säure durch Vermehrung des Radikals nie eine Basis werden kann, ist klar, da die mittlere Summe electronegativer Elemente nie electropositiv sein kann.

Die Oxyde und deren Verbindungen unter einander, die Sauerstoffsalze, bilden die wichtigste Gruppe der chemischen Verbindungen, und haben daher eine eigene, obgleich dem gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft nicht mehr genügende Nomenklatur erhalten. Was zuerst die Basen betrifft, so werden diese meistens schlechthin Oxyde genannt. Eine noch engere Bedeutung bekommt aber das Wort Oxyd, wenn zwei verschiedene Oxydationsstufen ein und desselben Radikals einen basischen Charakter tragen, wo alsdann die höhere Oxydationsstufe *Oxyd*, die niedrigere *Oxydul* genannt wird. So heisst z. B. MnO Manganoxydul; Mn^2O^3 Manganoxyd. Die lateinische Benennung der Basen kann auf eine dreifache Weise geschehen, deren Bildung aus folgendem Beispiel zur Genüge erhellen wird: Manganoxydul = Manganum

oxydulatum = Oxydulum Mangani = Oxydum manganosum; Manganoxyd = Manganum oxydatum = Oxydum Mangani = Oxydum manganicum. Kommt bei einem Radikal nur *eine* basische Oxydationsstufe vor, so trägt diese den Namen Oxyd; so dass zwar das Oxydul in jedem Fall auch die Existenz eines Oxyds desselben Radikals voraussetzt, nicht aber der umgekehrte Schluss erlaubt ist. — Die Säuren erhalten ihren Namen ebenfalls von dem in ihnen enthaltenen Radikal, welches unmittelbar mit dem Wort „*Säure*" zusammengesetzt wird. In der Regel bildet der Sauerstoff mit demselben Radikal zwei saure Oxydationsstufen, von denen diejenige, welche am meisten Sauerstoff enthält, auf die angeführte Weise, die niedrigere hingegen dadurch bezeichnet wird, dass man aus dem Radikalnamen ein Adjektiv bildet, und dieses dem Wort Säure vorsetzt. So ist z. B. ClO^5 Chlorsäure, ClO^3 chlorichte Säure. Kommen noch mehr, als zwei saure Oxydationsstufen desselben Radikals vor, so hilft man sich durch die Wörter *Über* und *Unter*; demnach wäre ClO unterchlorichte Säure, und ClO^7 Überchlorsäure. Im Lateinischen ist eine doppelte Nomenklatur der Säuren üblich, es bezeichnet nämlich Acidum chloricum = Chloras die Chlorsäure; Acidum chlorosum = Chloris die chlorichte Säure; Acidum hyperchloricum = Hyperchloras die Überchlorsäure; Acidum hypochlorosum = Hypochloris die unterchlorichte Säure. Anstatt der Wörter hyper und hypo bedienen Andere sich der lateinischen Wörter super und sub. — Bei den electropositiven Elementen kann der Fall eintreten, dass eine Oxydationsstufe zu viel Sauerstoff enthält, um sich noch basisch zu verhalten, jedoch zu wenig, um schon einen sauren Charakter zu tragen. Solche indifferente Oxydationsstufen nennt man *Hyperoxyde*. Dahin gehört

z. B. der oben erwähnte Braunstein oder das Manganhyperoxyd (= MnO^2), denn MnO ist eine Basis, dagegen MnO^3 eine Säure. — Im Gegensatz zu den Hyperoxyden versteht man unter *Suboxyden* solche Oxydationsstufen der Metalle, welche zu wenig Sauerstoff enthalten, um Basen zu sein, und die daher in Berührung mit Säuren in Metall und in eine basische Oxydationsstufe zu zerfallen pflegen. So ist z. B. Pb^2O ein Suboxyd, welches sich in Berührung mit Säuren in Pb und PbO zersetzt. — In vielen Fällen vereinigen sich zwei verschiedene Oxydationsstufen ein und desselben Radikals, und bilden dadurch scheinbar eine neue Oxydationsstufe von *binärer* Zusammensetzung. Beim Stickstoff, den Erdmetallen etc. wird dieser Punkt näher beleuchtet werden.

Zweites Kapitel.

Wasserstoff.

Als Bestandtheil des Wassers ist der Wasserstoff durch alle drei Naturreiche verbreitet; ausserdem macht er einen wesentlichen Bestandtheil der organischen Verbindungen aus.

Zur Darstellung des Wasserstoffs bedient man sich stets des Wassers (= HO), welches ausser dem Wasserstoff nur noch Sauerstoff in seiner Mischung enthält. Man braucht daher nur zum Wasser eine Substanz hinzuzubringen, welche den Wasserstoff an Verwandtschaft zum Sauerstoff übertrifft, um den ersteren auszuscheiden. Bei der gewöhnlichen Temperatur und durch einfache Wahlverwandtschaft führen nur einige der leichten Metalle, z. B. Kalium und Natrium (s. diese) zum gedachten Zweck; da aber die Anwendung derselben mit manchen Unbequemlichkeiten

verbunden ist, so wählt man lieber eine der folgenden Methoden: 1) Man lässt Wasserdämpfe durch einen glühenden Flintenlauf streichen, in welchem sich Eisenfeile oder Eisendraht befindet. Das Wasser wird zerlegt, indem durch die Wärme die Verwandtschaft der beiden Bestandtheile des Wassers zu einander geschwächt, zugleich aber die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff gesteigert wird, so dass sich der letztere mit dem Eisen verbindet und der Wasserstoff gasförmig entbunden wird. — 2) Die gewöhnlichste Methode Wasserstoff darzustellen besteht darin, dass man Eisen oder Zink (überhaupt eins der basenbildenden schweren Metalle des ersten Ranges) mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst. Die Verwandtschaft dieser Metalle zum Sauerstoff des Wassers, die an sich bei der gewöhnlichen Temperatur zu schwach ist, den Wasserstoff auszuscheiden, wird durch die disponirende Verwandtschaft (§. 8. 3) der Schwefelsäure ($= SO^3$) zum Zinkoxyd ($= ZnO$) gesteigert; aus HO, Zn und SO^3 bildet sich also $ZnO + SO^3$, schwefelsaures Zinkoxyd, und H, der Wasserstoff, entweicht. — 3) Kleinere Mengen chemisch reinen Wasserstoffgases bereitet man am besten mit Hülfe der Electricität, und zwar am einfachsten nach der Methode von Fuchs, indem man einen Platintiegel in ein Gefäss mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure ($= HCl$) bringt, so dass die Flüssigkeit den nach oben gekehrten Boden des Tiegels um einige Linien überragt, und auf den Boden eine Zinkplatte legt. Die auf solche Weise gebildete einfache galvanische Kette zerlegt die Flüssigkeit nach dem Gesetz, dass der positive Bestandtheil der Verbindung am negativen, der negative Bestandtheil am positiven Pol der galvanischen Kette abgeschieden wird. Da nun nach der Spannungsreihe das Zink in

Berührung mit Platin eine positive Spannung annimmt, zieht es das electronegative Chlor an und verbindet sich mit demselben, während der electropositive Wasserstoff an der äusseren und inneren Seite des Tiegels auftritt, und, weil er keine Verwandtschaft zum Platin hat, allmälig den ganzen Tiegel anfüllt.

Der Wasserstoff ist permanent elastisch flüssig, farblos, geschmacklos und im reinen Zustand ebenfalls geruchlos (der unangenehme Geruch des gewöhnlichen Wasserstoffgases rührt her von der Beimengung einer äusserst geringen Menge einer Kohlenwasserstoff-Verbindung, zu deren Bildung der im gewöhnlichen Eisen und Zink vorhandene Kohlenstoff Veranlassung giebt) *), ferner unfähig, das Verbrennen anderer Körper zu unterhalten, dagegen selbst im höchsten Grade verbrennlich. Das Wasserstoffgas ist unter allen Gasen das specifisch leichteste = 693,5 und nach § 30. 2. müsste das Wasserstoffgas die grösste specifische Wärme besitzen, da das Mischungsgewicht desselben unter allen das kleinste ist.

Der Wasserstoff ist der Gegensatz des Sauerstoffs und bildet den positiven Pol der Spannungsreihe. (Andere Chemiker halten den Wasserstoff nur für das electropositivste Nicht-Metall, so dass nach diesen das Kalium an das electropositive Ende der Span-

*) Schrötter (Ann. der Chem. und Pharm XXXIX. 302) leitete Wasserstoffgas, welches aus Roheisen und Chlorwasserstoffsäure bereitet wurde, durch concentrirte Schwefelsäure, und fand, dass das Gas dadurch längere Zeit von allem Geruch befreit wurde. Die Schwefelsäure färbte sich anfangs gelb, dann immer dunkler und endlich ganz dunkelroth. Beim Eintreten dieser Farbe war das Gas nicht mehr geruchlos. Als die Schwefelsäure mit vielem Wasser verdünnt wurde, schied sich ein dunkelgrünes, ziemlich dickflüssiges Öl ab, dessen Zusammensetzung nahe mit der Formel HC übereinstimmte.

nungsreihe tritt. Die Gründe, welche uns veranlassen, diese Ansicht zu verwerfen, werden sich im ferneren Verlauf ergeben. Zunächst verweisen wir auf dasjenige, welches in dieser Beziehung beim *Wasser* und beim *Kalium* angeführt werden wird.) In electrischer Beziehung würde also die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu den übrigen Grundstoffen der des Sauerstoffs dem Grade nach gleich, der Art nach entgegengesetzt sein müssen. Wenn sich aber der Wasserstoff dessenungeachtet *nur* mit den Nicht-Metallen, als den ihm am meisten entgegengesetzten Körpern verbindet, so liegt der Grund dieser Erscheinung theils darin, dass sich die electropositiven Körper beim chemischen Process überhaupt mehr passiv verhalten (§ 11), theils in der grossen Verwandtschaft des Wasserstoffs zur Wärme und dem daraus hervorgehenden Bestreben desselben, seine elastischflüssige Form zu behaupten. Dies Bestreben des Wasserstoffs spricht sich auch darin aus, dass fast alle seine Verbindungen mit den Nicht-Metallen (Stickstoff und Kohlenstoff mit einbegriffen) elastischflüssig sind. Eine Ausnahme macht

Das *Wasser*, welches, aus 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff bestehend (= HO), zwischen 0° und 100° C tropfbarflüssig, unter 0° starr und über 100° elastischflüssig erscheint. Es ist unter allen binären Verbindungen die *indifferenteste*, weil es die beiden *polar entgegengesetzten* Elemente und beide in *gleicher* Atomenmenge enthält; es ist geschmacklos, geruchlos, farblos, weder Säure noch Basis oder vielmehr beides, insofern es gegen Säuren die Rolle einer Basis, gegen Basen die Rolle einer Säure übernimmt, und hat daher den ausgebreitetsten Verkehr nicht allein mit binären Körpern, sondern mit allen Gattungen von Verbindungen, auf welcher Stufe der

Zusammensetzung sie sich befinden mögen; denn einfache Körper, binäre, quaternäre, oktonäre und die complicirtesten Verbindungen des Mineralreichs enthalten oft Wasser in ihrer Mischung; — das Wasser ist endlich nothwendige Bedingung des pflanzlichen und thierischen Lebens.

Das Wasser, als Bestandtheil anorganischer Verbindungen kann unter zwei verschiedene Gesichtspunkte gebracht werden, je nachdem dasselbe entweder als Gegensatz (saurer oder basischer) zu einer anderen Verbindung, oder als blos formendes Princip auftritt. Im ersten Fall heisst es *Hydratwasser* und gehorcht dem Binäritätsgesetz (§ 10) und ist fester gebunden, als im zweiten Fall, wo es als *Krystallisationswasser* in vielen Fällen die Krystallform der Verbindungen bedingt, und in allen Fällen durch blosse Temperaturerhöhung ausgetrieben werden kann. Diejenigen Verbindungen, welche Hydratwasser enthalten, heissen *Hydrate* und können ausserdem noch Krystallisationswasser enthalten, wo sich alsdann das Hydratwasser vom letzteren dadurch unterscheidet, dass es entweder gar nicht, oder doch erst bei höheren Temperaturen, als jenes, ausgetrieben werden kann.

Die Bildung des Wassers auf anorganischem Wege geschieht theils beim Verbrennen des Wasserstoffs im Sauerstoffgase oder der atmosphärischen Luft, theils in vielen Fällen durch doppelte Wahlverwandtschaft, welche ein Oxyd und eine Zünderverbindung des Wasserstoffs auf einander ausüben. In allen diesen Fällen nimmt 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff auf und bildet 9 Gewichtstheile Wasser. Da das Wasser als eine Verbindung von gleichviel Atomen Sauerstoff und Wasserstoff zu betrachten ist, denn dies muss aus der Indifferenz des Wassers

geschlossen werden, so folgt, dass 1 At. Sauerstoff 8 mal so schwer ist, als 1 At. Wasserstoff; setzt man daher das Atomengewicht des Wasserstoffs = 1, so ergiebt sich das Atomengewicht des Sauerstoffs = 8, und das des Wassers = 9.

Vergleicht man die diesen Atomengewichten des Sauerstoffs und Wasserstoffs entsprechenden Volumina (§ 16), so findet sich, dass 1 Gewichtstheil Wasserstoffgas genau einen doppelt so grossen Raum einnimmt, wie 8 Gewichtstheile Sauerstoffgas. Hieraus folgt, dass 1 At. Wasserstoff im gasförmigen Zustand 2 Volumina einnimmt, wenn 1 At. Sauerstoff unter gleichen Umständen durch 1 Volumen repräsentirt wird. Andere Chemiker, wie Berzelius und dessen Schule, so wie die französischen Chemiker, gehen von dem Grundsatz aus, dass Atom und Volumen (letzteres immer auf den gasförmigen Zustand bezogen) gleichbedeutend sei (§ 17), und behaupten daher, das Wasser, weil es aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff bestehe, müsse auch 2 At. des ersteren und 1 At. des letzteren enthalten, und demnach durch die Formel $H^2O = \ddot{H}O$ *) bezeichnet werden. Unter dieser Voraussetzung wird offenbar das Atomengewicht des Wasserstoffs halb so klein, oder das des Sauerstoffs doppelt so gross, wie diejenigen, welche oben angegeben worden sind. — So *einfach* diese Zurückführung der Atome auf Volumina auch beim ersten Anblick scheinen mag, so rechtfertigt die specielle Durchführung dieser Annahme doch keineswegs dies Prädikat, wie sich im weiteren Ver

*) Die *durchstrichenen* Buchstaben, z. B. $\ddot{H}$, bezeichnen in der Berzelius'schen Schule immer *Doppelatome*, so dass $\ddot{H} = H^2$ ist. — Aus welchem Grunde diese Bezeichnungsweise?

lauf zur Genüge ergeben wird. Hier nur noch die Bemerkung, dass die französischen Chemiker zum Theil, u. A. Dumas *), ihre Ansicht noch weiter ausdehnen, als Berzelius, indem der letztere jene Gleichheit der Atome und Volumina auf die Grundstoffe beschränkt, während Dumas dieselbe auch auf die zusammengesetzten Körper anwendet. Wenn sich nämlich 2 Vol. Wasserstoffgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas verbinden, so tritt eine Condensation beider Gasarten auf $\frac{2}{3}$ ein; denn der gebildete Wasserdampf nimmt unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur, mit dem Volumen jener beiden Gase verglichen, nur 2 Vol. ein. Diese beiden Volumina können offenbar auch unter Annahme der Formel H^2O nur *ein Atom Wasser* repräsentiren. Dessenungeachtet nennt Dumas die 2 Vol. Wasserdampf auch *zwei Atome*, welches zu der sich widersprechenden Behauptung führt, dass 1 At. Wasser aus 1 At. Wasserstoff und einem *halben Atom* Sauerstoff bestehen müsse.

Ausser jenem Verhältniss, in welchem Sauerstoff und Wasserstoff zur Wasserbildung zusammentreten, giebt es noch ein anderes, in welchem 1 At. Wasserstoff 2 At. Sauerstoff aufnimmt und das *Wasserstoffhyperoxyd* $= HO^2$ bildet. Es ist eine farblose, durchsichtige, syrupsdicke, geruchlose Flüssigkeit, welche herb und bitter schmeckt, sich weder sauer, noch basisch verhält und bei höherer Temperatur in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Dieselbe Zersetzung erleidet das Wasserstoffhyperoxyd beim blossen Contact mit manchen Substanzen, z. B. Kohle, Platinschwamm u. a. m. Man sieht also, dass diese Ver-

*) Jedoch scheint auch dieser im *fünften* Bande seiner *angewandten Chemie* von dieser Ansicht zurückzukommen.

bindung keineswegs solche Eigenschaften besitzt, welche man von einer Verbindung *gleicher* Atome Wasserstoff und Sauerstoff vorauszusetzen berechtigt ist, und doch besteht dieselbe aus gleichen Vol. Wasserstoff und Sauerstoff, und muss daher nach der Volumentheorie von Berzelius durch die Formel HO dargestellt werden. Dadurch, dass Berzelius für das Wasserstoffhyperoxyd die Formel H^2O^2 wählt, wird die Schwierigkeit um nichts geringer.

Die Bereitung des Wasserstoffhyperoxyds geschieht dadurch, dass man Baryumhyperoxyd (= BaO^2) mit wässeriger Flusssäure (= HF + Aq) sättigt; denn aus BaO^2, HF und Aq wird BaF, d. h. Fluorbaryum, und HO^2, das Wasserstoffhyperoxyd, löst sich in dem Wasser (Aq) auf.

Drittes Kapitel.

Stickstoff.

Der Stickstoff macht den grössten Theil der atmosphärischen Luft aus; ausserdem findet er sich nur in der organischen Natur, und zwar vorzugsweise im Thierreich (daher Zoogenium); denn obgleich stickstoffhaltige Verbindungen im Mineralreich vorkommen, so scheinen dieselben doch entweder animalischen oder atmosphärischen Ursprungs zu sein.

Man erhält den Stickstoff am einfachsten, wenn man der atmosphärischen Luft, welche in 100 Theilen aus 79 Stickstoffgas und 21 Sauerstoffgas besteht, durch einen brennbaren Körper, z. B. Wasserstoff, Phosphor etc. den Sauerstoff entzieht; oder besser, indem man eine Auflösung von salpetrichtsaurem Natron (= $NaO+NO^3$) und Salmiak (= H^4NCl) bis

zum Kochen erhitzt. Aus $NaO+NO^3$ und H^4NCl wird NaCl, 4HO und 2N *).

Der Stickstoff ist in seinem isolirten Zustand, eben wie der Sauerstoff und Wasserstoff permanent elastischflüssig, farb-, geruch- und geschmacklos; sein spec. Gew. = 9709. Bei 0° und 28″ Barometerstand wiegen 1000 Cubik-Centimeter atmosphärische Luft $1^{grm},299$, oder 1 Gramme nimmt 770 C.C. ein.

Der eigenthümliche chemische Charakter des Stickstoffs lässt keine Einschaltung dieses Grundstoffs in die Spannungsreihe zu. L. Gmelin, der die Spannungsreihe **) in Form eines Hufeisenmagneten darstellt, weist dem Stickstoff den Platz zwischen beiden Polen an, und bezeichnet dadurch auf eine glückliche Weise den *indifferenten* Charakter dieses Elements, welches, wenn es im Übrigen mit den edlen Metallen zusammengestellt werden dürfte, mit diesen den Indifferenzpunkt der Spannungsreihe ausmachen würde. Die Verwandtschaft des Stickstoffs ist in sehr enge Gränzen eingeschlossen: *direkt* verbindet er sich mit keinem der übrigen Elemente, und selbst *indirekt* nur in sehr wenigen Fällen ohne Mitwirkung der Lebenskraft. Denn fast sämmtliche stickstoffhaltige Verbindungen sind entweder Erzeugnisse des *lebenden* thierischen, seltener des pflanzlichen, Organismus, oder solche, die aus organischen Substanzen durch freiwillige oder künstliche Zersetzung gebildet werden.

---

*) Vgl. Lübekind im Journ. f. pract. Chem. XX. 272 — Auf einem ähnlichen Vorgang beruht die Darstellung des Stickstoffgases nach der Methode von Pelouze in den Ann. d. Chem. und Pharm. XXXIX. 314.

**) Gmelin spricht zwar nicht von einer Spannungsreihe, sondern von einer Gruppirung der Elemente nach ihren Ähnlichkeiten. Beide Anordnungen müssen aber im Wesentlichen auf dasselbe hinauslaufen. Vgl. § 9 und 20.

Auch diejenigen Körper, welche im letzten Fall entstehen, sind insofern als *organisch* zu betrachten, als dieselben blosse Modifikationen organischer Produkte durch den anorganischen Chemismus sind. — Die grösste Verwandtschaft zeigt der Stickstoff zu den beiden Polen der Spannungsreihe, dem Sauerstoff und Wasserstoff; demnächst zum Kohlenstoff, dem unzertrennlichen Gefährten des Stickstoffs in der organischen Natur; die schwächste endlich zu den Zündern des ersten Ranges, deren Verbindungen mit dem Stickstoff sich unter allen bekannten Körpern am leichtesten zersetzen. Die Verbindungen des Stickstoffs mit den Metallen sind immer noch problematisch *).

Die Oxydationsstufen des Stickstoffs sind:

1. Die *Salpetersäure,* Acidum nitricum s. Nitras, welche auf anorganischem Wege dadurch gebildet wird, dass man durch ein *feuchtes* Gemenge von 2 Vol. Stickstoffgas und 5 Vol. Sauerstoffgas längere Zeit den electrischen Funken schlagen lässt. Beide Gase condensiren sich alsdann zu einer tropfbaren Flüssigkeit, in welcher jedoch das Wasser einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht. — Sehen wir ähnlich, wie beim Wasserstoff 2 Vol. Stickstoffgas für 1 At. an, so erhält die Salpetersäure die Formel NO^5, und, da das Mischungsgewicht des Stickstoffs, wie sich aus der Vergleichung der specifischen Gewichte des Wasserstoff- und Stickstoffgases ergiebt, 14 betragen muss, wenn hier, wie immer, das Mischungsgewicht des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird; denn

693,5 : 1 = 9709 : 14

*) Über angebliche *Stickstoff-Metalle* vgl. Pfaff, Pogg. Ann. XLII. 164. — Schrötter, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. 129. — Plantamour, Biblioth. univers. N. S. XXXII. 339. — Grove, Pogg. Ann. LIV. 101.

so erhält die Salpetersäure das Mischungsgewicht $54 = 14+(5\times8)$. Wie schon bemerkt, kann die Salpetersäure nicht ohne Wasser existiren; die concentrirteste, rauchende Säure, die bei 86° kocht und ein spec. Gew. von 1522 besitzt, enthält 14 p. C. oder 1 At. Wasser, erhält also die Formel NO^5+HO. Ausser diesem Hydrat kommt noch ein zweites mit 40 p. C. Wasser vor, dessen Zusammensetzung durch die Formel NO^5+4HO ausgedrückt wird. Dies zweite Hydrat kocht bei 123°, und hat ein spec. Gew. = 1420. Obgleich sich die Salpetersäure in jedem Verhältniss mit Wasser vermischen lässt, so giebt es doch keinen weiteren Verdünnungsgrad, an welchem sich ein festes chemisches Verhältniss nachweisen liesse; denn, setzt man zu der concentrirtesten Säure so viel Wasser hinzu, dass dieses noch nicht 40 p. C. beträgt, so geht bei der Destillation zuerst eine concentrirtere Säure über, als in der Retorte enthalten ist, und der Kochpunkt steigt allmälig bis auf 123°, wo alsdann eine Säure von unveränderter Stärke übergeht. Verdünnt man diese letztere, welche 40 p. C. Wasser enthält, mit noch mehr Wasser, so geht jetzt zu Anfang eine verdünntere Säure über, bis der Kochpunkt abermals bis auf 123° gestiegen und daher der Wassergehalt wiederum auf 40 p. C. reducirt ist. — Die gewöhnliche Darstellung der Salpetersäure besteht in einer Destillation des *Salpeters* oder des *salpetersauren Kalis* mit Schwefelsäure. Aus $KO + NO^5$ und SO^3+HO wird $KO+SO^3$ und NO^5+HO.

2. Die *salpetrichte Säure,* Acidum nitrosum s. Nitris. Sie bildet eine tropfbare Flüssigkeit, die so flüchtig ist, dass sie nur in zugeschmolzenen Gläsern aufbewahrt werden kann; bei — 20° ist sie farblos, bei der gewöhnlichen Temperatur grün. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel NO^3. Sie entsteht,

wenn 4 Vol. Stickstoffoxydgas, dessen Darstellung sogleich gelehrt werden soll, mit 1 Vol. Sauerstoffgas gemengt, und bis auf — 20° erkaltet werden *). Sie zersetzt sich sehr leicht, schon bei Berührung mit Wasser, in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas. Aus $3NO^3$ wird NO^5 und $2NO^2$.

3. Das *Stickstoffoxydgas* wird erhalten, wenn die Salpetersäure auf ein basenbildendes Metall des zweiten Ranges einwirkt. Nimmt man z. B. Kupfer (= Cu), so bestimmt die Salpetersäure durch ihre Verwandtschaft zum Kupferoxyd (= CuO) das Kupfer den, zur Verwandlung in Kupferoxyd nöthigen, Sauerstoff einem *Theil* ihrer selbst zu entziehen, um mit dem Kupferoxyd ein Salz, das salpetersaure Kupferoxyd ($= CuO+NO^5$) zu bilden, während die partiell desoxydirte Salpetersäure als Stickstoffoxydgas (Salpetergas) entweicht. Aus 3Cu und $4NO^5$ wird $3(CuO+NO^5)$ und NO^2. Aus der letzteren Formel ergiebt sich, dass, da 1 At. Stickstoff durch 2 Vol. repräsentirt wird, das Stickstoffoxyd aus 2 Vol. Stickstoffgas und 2 Vol. Sauerstoffgas bestehen muss, und zwar, da von beiden Bestandtheilen gleiche Volumina zugegen sind, nach § 16 ohne Verdichtung. Demnach ist das spec. Gew. dieses Gases $= \frac{9709+11096}{2} = 10402{,}5$. Direkte Wägungen von Berard ergaben 10388. — Das Gas ist farblos; wie es auf Zunge und Nase rea-

*) Als Peligot diesen Versuch mit vollkommen trockenen Gasen wiederholte, erhielt er eine in farblosen Prismen krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung NO^4. Dieselbe schmolz bei — 9° und siedete bei 22°. Bei der gewöhnlichen Temperatur bildete sie eine orangegelbe Flüssigkeit. S. Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. 227. — Hiernach scheint die salpetrichte Säure noch nicht im isolirten Zustand dargestellt zu sein.

girt, kann nicht ermittelt werden, da es sich augenblicklich höher oxydirt, wenn es mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zusammentritt, welcher Akt sich durch Bildung rother Dämpfe zu erkennen giebt.

4. Das *Stickstoffoxydulgas* kann dadurch erhalten werden, dass man dem Stickstoffoxydgas durch feuchte Zink- oder Eisenfeile die Hälfte seines Sauerstoffs entzieht. Es wird also dargestellt durch die Formel **NO** und besteht aus 2 Vol. Stickstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, welche analog dem Wasserdampf auf 2 Vol. condensirt sind. Demnach ist das spec. Gew. dieses Gases $= \frac{2 \times 9709 + 11096}{2} = 15257$. Nach direkten Wägungen von Thomson beträgt dasselbe 15269. Es ist farblos, hat einen angenehmen Geruch, süsslichen Geschmack, ist respirabel und soll eingeathmet einen schnell vorübergehenden Rausch hervorrufen. Wegen dieser letzten Eigenschaft wird es auch *Lustgas* genannt. Unter 50 Atmosphären Druck wird es tropfbarflüssig.

Zu den genannten Oxydationsstufen des Stickstoffs fügen die Franzosen noch eine fünfte hinzu, welcher sie die Zusammensetzung NO^4 zuschreiben und daher den Platz zwischen der Salpetersäure und der salpetrichten Säure anweisen. Die französischen Chemiker nennen diese Säure die *salpetrichte* (Acide nitreux), dahingegen diejenige, welche wir mit diesem Namen belegen, die *untersalpetrichte* (Acide hyponitreux). Es bildet sich diese Verbindung, wenn Stickstoffoxydgas in Salpetersäure geleitet wird, — aus $2NO^5$ und NO^2 wird $3NO^4$ — und stellt eine braunrothe, dampfende Flüssigkeit dar, die beim allmäligen Verdünnen mit Wasser aus roth in grün, blau und endlich in weiss übergeht. Wir betrachten die-

selbe nicht als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs, sondern als eine Verbindung der Salpetersäure mit der salpetrichten Säure *) — $2NO^4 = NO^3 + NO^5$ — also als quaternär, weil sie beim Neutralisiren mit Basen keine eigenthümlichen Salze, sondern Gemenge von salpetersauren und salpetrichtsauren Salzen liefert. Ähnliche Verwandtschaften zweier Zündungsstufen ein und desselben Radikals kommen häufig in der Chemie vor.

Überblicken wir die Oxydationsstufen des Stickstoffs, so erhalten wir die folgende Reihe:

$NO = 2$ Vol. N + 1 Vol. O
$NO^2 = 2$ — — + 2 — —
$NO^3 = 2$ — — + 3 — —
$[NO^4 = 2$ — — + 4 — —$]$
$NO^5 = 2$ — — + 5 — —

deren Einfachheit durch die Annahme erreicht wird, dass *ein* Atom Stickstoff im gasförmigen Zustand einen doppelt so grossen Raum einnimmt, als *ein* Atom Sauerstoffgas. Unter Annahme der entgegenstehenden Ansicht, dass Atom und Volumen gleichbedeutend sei, erhält man die Reihe:

$N^2O = 2$ Vol. N + 1 Vol. O
$NO = 1$ — — + 1 — —
$N^2O^3 = 2$ — — + 3 — —
$[NO^2 = 1$ — — + 2 — —$]$
$N^2O^5 = 2$ — — + 5 — —

welche die Übersicht offenbar erschwert.

*) Zu derselben Ansicht bekennt sich auch Peligot (Ann. d. Chem. u Pharm. XXXIX. 350), ungeachtet er Verbindungen von NO^4 mit Bleioxyd dargestellt haben will. — Man könnte die fragliche Verbindung jedoch auch geradezu als $NO^2 + 2NO^5$ betrachten, zumal es eine analoge Verbindung von Stickstoffoxydgas mit Schwefelsäure giebt. Vgl. A. Rose in Pogg. Ann. L. 161 ff.

Mit dem Wasserstoff verbindet sich der Stickstoff nur in *einem* bekannten Verhältniss; diese Verbindung ist

Das *Ammoniak*, welches bei der Zersetzung organischer stickstoffhaltiger Körper erzeugt wird. Es bildet unter den gewöhnlichen Umständen ein farbloses Gas, das sich bei — 40° oder auch bei der gewöhnlichen Temperatur unter einem Druck von 6 — 7 Atmosphären zu einem farblosen Liquidum verdichtet. Es hat einen eigenthümlichen durchdringenden, stechenden Geruch und schmeckt kaustisch. Ähnliche Eigenschaften besitzt das s. g. *kaustische Ammoniak*, Liquor Ammonii caustici der Pharmaceuten, oder die Lösung des Ammoniakgases im Wasser. Die Formel für das Ammoniak ist H^3N, oder es besteht aus 6 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Stickstoffgas und zwar verdichtet auf 4 Vol. Das spec. Gew. desselben muss daher = 5895 sein, denn $\frac{2\times 9709 + 6\times 693{,}5}{4} = 5895$. Direkte Wägungen von Biot und Arago gaben eine etwas grössere Zahl, nämlich 5967. Man stellt das Gas gewöhnlich durch Erhitzen eines Gemenges aus Salmiak und gebranntem Kalk dar; aus H^4NCl und CaO wird CaCl, HO und H^3N.

Das Ammoniakgas wird sehr begierig von Wasser absorbirt, denn 1 Maass Wasser nimmt beinahe sein 700faches Volumen dieses Gases auf. Diese Flüssigkeit, das oben angeführte ätzende Ammoniak, verhält sich gegen Sauerstoffsäuren wie eine Sauerstoffbasis, indem aus der Vereinigung beider die, den Kalisalzen *isomorphen* *), *Ammoniaksalze* hervorgehen. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Anomalie

*) Zwei Substanzen sind *isomorph*, wenn sie eine gleiche Krystallform besitzen.

nahmen Davy und Berzelius früher an, dass der Stickstoff kein Element sei, sondern aus einem unbekannten Radikal, *Nitricum*, von metallischer Natur, und Sauerstoff bestehe. Diese höchst unwahrscheinliche Hypothese wird indessen durch den Umstand aus dem Wege geräumt, dass alle s. g. Ammoniaksalze 1 At. Wasser enthalten, von welchem sie sich in keinem Fall, ohne zersetzt zu werden, trennen können. Nimmt man nun an, dass die beiden Bestandtheile des Wassers nicht als solches in den Ammoniaksalzen enthalten sind, sondern vielmehr mit den Bestandtheilen des Ammoniaks eine ternäre Verbindung bilden, so ist es unnöthig, den zur Erklärung des Parallelismus zwischen den Ammoniak- und Alkalisalzen erforderlichen Sauerstoff auf jene gezwungene Weise im Stickstoff zu suchen. Die Formel $H^3N+Ac+HO$ (Ac bezeichnet allgemein die Säure), welche früher die Constitution der Ammoniaksalze bezeichnete, ist daher zu verwandeln in die Formel $H^4NO + Ac$. Demnach ist das H^4NO, nicht aber das H^3N, dem Kaliumoxyd ($= KO$) und ferner also das H^4N dem Kalium ($= K$) analog. Da das H^4N also die Rolle eines einfachen Körpers, und zwar eines Alkalimetalls übernimmt, so bezeichnet man dasselbe mit dem Namen *Ammonium*. Aus dem H^4NO wird daher Ammoniumoxyd und aus den Hydraten der Ammoniaksalze wasserfreie Ammoniumoxydsalze. — Man hat freilich bis jetzt das Ammonium nicht isolirt darstellen können; wenn man aber das Chlorammonium ($=H^4NCl$) unter Gegenwart von Quecksilber dem zersetzenden Einfluss der Voltaschen Säule aussetzt, so tritt das Chlor am positiven Pol auf, während das Ammonium am negativen Pol mit dem Quecksilber ein voluminöses Amalgam bildet, also auch von dieser Seite aus die Analogie mit dem Kalium rechtfertigt.

Viertes Kapitel.

Kohlenstoff.

Der Kohlenstoff findet sich in allen organischen Körpern und ist besonders vorwaltender Bestandtheil der Vegetabilien (daher Phytogenium). Unter den Kohlenstoffarten des Mineralreichs — Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit, Graphit und Diamant — tragen die beiden ersteren das deutlichste Gepräge ihrer vegetabilischen Abkunft; der Anthrazit weist sich an einigen Orten (z. B. am Meissner in Hessen) unverkennbar als eine durch Einwirkung plutonischer Gesteine (Basalt) umgewandelte Braunkohle aus; beim Graphit ist eine ähnliche Entstehung, zwar nicht in der Natur, wohl aber künstlich nachgewiesen, sofern in manchen Hohöfen Graphit-Bildungen beobachtet worden sind; die Entstehung des Diamants endlich ist neuerdings *) durch Auffindung seines Muttergesteins (Itakolumit) wenigstens so weit aufgeklärt worden, dass derselbe als eine auf feurig-flüssigem Wege entstandene Krystallisation zu betrachten ist.

Die physischen Eigenschaften des Kohlenstoffs zeigen sich sehr verschieden bei den einzelnen angeführten Arten, welches zum Theil von fremdartigen Beimengungen, besonders aber von einer Verschiedenheit der Dichtigkeit, Textur etc. herrührt. Alle Arten kommen jedoch darin überein, dass sie im isolirten Zustand nur in starrer Form auftreten, und weder Geruch noch Geschmack besitzen. Wie sehr die gewöhnliche Holzkohle vom Diamant abweicht, ist hinlänglich bekannt; es verdient hier nur hervorgehoben zu werden, dass beide Isolatoren der Wärme

*) S. Pogg. Ann. LVIII. 474.

sind, während ihr Verhalten gegen die Electricität entgegengesetzter Art ist, indem der Diamant unter allen Körpern am besten isolirt, die gewöhnliche Kohle hingegen sich hinsichtlich ihrer Leitungsfähigkeit den Metallen anschliesst. Vgl. § 22 am Ende. Der Diamant krystallisirt in regelmässigen Oktaedern, der Graphit, wie es scheint, in sechsseitigen Säulen, so dass demnach der Kohlenstoff zu den *dimorphen* d. h. zu denjenigen Substanzen gehört, welche in zwei verschiedenen Krystallformen auftreten.

Obgleich die chemischen Verhältnisse des Kohlenstoffs keine Zusammenstellung desselben mit irgend einem der übrigen Grundstoffe zulassen und die zahlreichsten Verbindungen des Kohlenstoffs der organischen Natur angehören, so unterscheidet sich der chemische Charakter dieses Elements zunächst schon dadurch von dem des Stickstoffs, dass der Kohlenstoff eine *direkte* Verbindung mit dem Sauerstoff und Schwefel zulässt. Indirekt verbindet er sich ausserdem mit dem Wasserstoff und den Zündern des ersten Ranges, so wie mit dem Stickstoff. Die Verbindungen mit den übrigen Nicht-Metallen sind noch problematisch. Eben so scheinen die s. g. *Kohlenmetalle, Carbureta metallorum,* mehr das Gepräge einer mechanischen Mengung, als einer chemischen Mischung zu tragen, da sich bei denselben keine *bestimmten Mischungsgewichte,* ein wesentliches Merkmal chemischer Verbindung, nachweisen lassen, ungeachtet die physischen Verhältnisse eines Metalls durch die Gegenwart einer geringen Menge Kohlenstoff auffallende Veränderungen erleiden können. — Der Kohlenstoff verhält sich gegen Stickstoff und Wasserstoff electronegativ; in seinen übrigen Verbindungen nimmt er den electropositiven Platz ein.

Der Kohlenstoff zeichnet sich besonders dadurch aus, dass er bei hoher Temperatur die meisten übrigen Grundstoffe in der Verwandtschaft zum Sauerstoff übertrifft, und daher als Reductionsmittel der meisten Oxyde angewandt werden kann.

Auf anorganischem Wege erhält man nur zwei Oxydationsstufen des Kohlenstoffs:

1. Die *Kohlensäure*, Ac. carbonicum s. Carbonas. Sie bildet sich beim Verbrennen des Kohlenstoffs in der atmosphärischen Luft oder im Sauerstoffgas, und ist unter den gewöhnlichen Umständen ein farbloses Gas von säuerlichem Geruch und Geschmack. Spec. Gew. = 15257. Bei 0° und 36 Atmosphären Druck wird die Kohlensäure zu einer tropfbaren, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei obiger Temperatur ein spec. Gew. = 0,83 besitzt, und die nach neueren Versuchen von Thilorier *) bei einer Temperatur von — 100° in einen starren, dem Schnee ähnlichen Körper verwandelt wird.

Zur Darstellung der Kohlensäure bedient man sich in der Regel eines in der Natur sehr häufig vorkommenden Fossils, des *kohlensauren Kalks* (= $CaO+CO^2$). Setzt man zu diesem eine stärkere Säure, z. B. Schwefelsäure, so wird durch einfache Wahlverwandtschaft schwefelsaurer Kalk gebildet und die Kohlensäure gasförmig ausgetrieben.

Bei der gewöhnlichen Temperatur und unter dem gewöhnlichen Druck löst das Wasser ungefähr sein gleiches Volumen Kohlensäure; unter stärkerem Druck nimmt die Absorption zu, wie man an den Sauerbrun-

*) S Pogg. Ann. XXXVI. 141. — Eine Abbildung und Beschreibung des von Thilorier gebrauchten Apparats findet sich in den Ann. der Chem. u. Pharm. XXX. 122.

nen, sieht, die ihr mehrfaches Volumen Kohlensäuregas enthalten, aber einen Theil desselben unter dem gewöhnlichen Luftdruck schäumend entlassen.

Die Kohlensäure besteht dem Gewichte nach in 100 Theilen aus 72,73 Sauerstoff und 27,27 Kohlenstoff. Nimmt man an, dass die Kohlensäure, da die zweite Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, das gleich zu erwähnende Kohlenoxydgas auf eine gleiche Menge Kohlenstoff nur halb so viel Sauerstoff enthält, aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff besteht, also durch die Formel CO^2 darzustellen ist, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des Kohlenstoffs zu 6, denn

$$72{,}73 : 27{,}27 = 2 \times 8 : 6.$$

Da der Kohlenstoff im isolirten Zustand nicht elastisch-flüssig dargestellt, und daher das spec. Gew. des Kohlengases auf dem Wege der Erfahrung nicht ermittelt werden kann, so gelangt man zu der Volumenzusammensetzung der Kohlensäure, so wie aller übrigen kohlenstoffhaltigen Gase nur hypothetisch auf folgende Weise. Wenn man reinen Kohlenstoff in einem verschlossenen, mit Sauerstoffgas erfüllten Raum verbrennt, so findet man, dass die gebildete Kohlensäure genau einen dem angewandten Sauerstoff gleichen Raum einnimmt. Daraus folgt, dass bei der Verbindung beider Elemente eine Verdichtung stattgefunden hat. Dies pflegt in der Regel nur dann zu geschehen, wenn sich *ungleiche* Volumina mit einander verbinden (§ 16), so dass die einfachste Annahme diese ist, die Kohlensäure bestehe aus 1 Vol. Kohlengas und 2 Vol. Sauerstoffgas, verdichtet auf 2 Vol. — Gegen diese Annahme ist indessen folgender Einwurf gemacht worden: bei denjenigen Grundstoffen, bei welchen die Volumenzusammensetzung ihrer elastisch-flüssigen Verbindungen empirisch dargethan werden könne, wie beim Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom

und Iod, ergebe sich in allen Fällen als Resultat, dass *ein* Atom dieser Elemente einen doppelt so grossen Raum, als *ein* Atom Sauerstoff, einnehme; — der Analogie nach müsse man daher schliessen, dass auch beim Kohlenstoff *ein* Atom im gasförmigen Zustand einen eben so grossen Raum einnehmen würde, wie die übrigen Radikale, und annehmen, dass die Kohlensäure nach der Formel CO^2 aus *zwei* Vol. Kohlenstoff und 2 Vol. Sauerstoff, verdichtet auf 2 Vol. bestehe. Es kann dieser Ansicht nicht zum Vorwurf gereichen, dass sie einen Verstoss gegen das Verdichtungsgesetz macht, indem sie eine Verdichtung bei der Verbindung *gleicher* Volumina eintreten lässt; denn weiter unten beim Cyan wird gezeigt werden, dass auch die erste Ansicht über die Volumenzusammensetzung der Kohlensäure zu einer, mit jenem Gesetz unverträglichen, Consequenz führt. Man würde daher genöthigt sein, der zweiten Ansicht beizutreten, wenn sich in *allen* Fällen, wo die Erfahrung zu entscheiden im Stande ist, der Satz bestätigt gefunden hätte, dass das Atom der übrigen Grundstoffe im gasförmigen Zustand den doppelten Raum eines Atoms Sauerstoff einnehme. Dies ist aber keineswegs der Fall, wie die Untersuchungen von Dumas über die specifischen Gewichte des Schwefel- und Phosphordampfs gelehrt haben, und damit fällt die Stütze der zweiten Ansicht weg.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass Döbereiner, abweichend von allen übrigen Chemikern, das Atom des Kohlenstoffs durch 4 Vol. darstellt, und daneben 4 At. Sauerstoff in der Kohlensäure annimmt *). Nach demselben ist also die Kohlensäure $= CO^4 =$ 4 Vol. C + 4 Vol. O, verdichtet auf 4 Vol.,

*) Die letztere Annahme findet sich auch bei anderen Chemikern, z B. bei Berthollet.

und ferner das Mischungsgewicht der Kohlensäure sowohl, wie des Kohlenstoffs, doppelt so gross, wie nach den beiden ersten Ansichten; dieses nämlich = 12, denn

$$72{,}73 : 27{,}27 = 4 \times 8 : 12,$$

und jenes = 44, denn $12 + (4 \times 8) = 44$. Abgesehen davon, ob es wahrscheinlich ist, dass die Kohlensäure 4 At. Sauerstoff enthalte, so spricht doch Nichts für die Annahme, dass 1 At. Kohlenstoff durch 4 Vol. repräsentirt werden sollte, und man würde dem Verdichtungsgesetz sowohl, als auch der Analogie des Wasserstoffs, Stickstoffs u. s. w. Genüge leisten, wenn man CO^4 = 2 Vol. C + 4 Vol. O, verdichtet auf 4 Vol. setzte. Allein die Kohlensäure ist eine zu schwache Säure, als dass man 4 At. Sauerstoff in derselben voraussetzen könnte, und ihre Sättigungscapacität deutet ebenfalls nur auf die Gegenwart *zweier* Atome Sauerstoff.

Nach Dumas endlich, welcher die Gleichheit der Volumina und Atome auch auf zusammengesetzte Körper ausdehnt, besteht die Kohlensäure aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff = CO = 1 Vol. C + 1 Vol. O, verdichtet auf 1 Vol. Das Mischungsgewicht des Kohlenstoffs wird unter dieser Voraussetzung = 3, das der Kohlensäure = 11. Die Sättigungscapacität der Kohlensäure spricht auf das entschiedenste gegen diese Ansicht, welche zu den unglücklichen Consequenzen gehört, die aus der Einseitigkeit, mit welcher Dumas das Verhältniss zwischen Atom und Volumen auffasst, hervorgehen.

Es sind diese verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung der Kohlensäure besonders aus dem Grunde mitgetheilt worden, um zu zeigen, wie ein und dieselbe Verbindnng durch verschiedene Formeln ausgedrückt werden kann, je nachdem man den Ele-

menten (hier dem Kohlenstoff) verschiedene Mischungsgewichte beilegt. Vgl. Einleitung § 14 am Ende. — Im ferneren Verlauf wird die zuerst mitgetheilte Annahme, in Übereinstimmung mit den meisten Chemikern (Berzelius), befolgt werden. Da nach dieser Annahme gleiche Volumina Sauerstoff- und Kohlenstoffgas gleich viel Atome enthalten, so müssen sich die specifischen Gewichte beider wie ihre Atomengewichte verhalten, und mithin das spec. Gew. des Kohlenstoffgases 8322 betragen; denn

$$8 : 6 = 11096 : 8322.$$

2. Das *Kohlenoxydgas* wird beim unvollkommenen Verbrennen des Kohlenstoffs, wo die Menge des Sauerstoffs zu gering ist, um sämmtlichen Kohlenstoff in Kohlensäure zu verwandeln, und ebenfalls dann gebildet, wenn man Kohlensäure über glühende Kohlen hinwegstreichen lässt. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, noch Farbe. Spec. Gew. = 9709. Es ist permanent elastisch-flüssig, irrespirabel, und bewirkt gemeinschaftlich mit atmosphärischer Luft eingeathmet, Kopfschmerz, Schwindel, Ohnmachten und das unbehagliche Gefühl, von welchem man in kurzer Zeit in einem Zimmer befallen wird, in welchem mit glühenden Kohlen gefüllte Töpfe stehen. Das Kohlenoxydgas verbrennt mit blauer Flamme, indem 2 Vol. desselben, ohne sich dabei auszudehnen, 1 Vol. Sauerstoffgas aufnehmen, und dadurch in Kohlensäure verwandelt werden. Demnach besteht dieses Gas aus 1 Volumen C + 1 Volumen O, ohne Verdichtung, und wird ausgedrückt durch die Formel CO. Es gehört zu den indifferenten Substanzen, die sich weder mit Säuren, noch Basen verbinden. Nur mit seinem gleichen Volumen Chlor verbindet es sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zu einer farblosen Gasart von erstickendem Geruch, welche *Phosgengas* genannt wird.

Die Verdichtung dieses Gases beträgt die Hälfte des Volumens beider Bestandtheile.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff bilden sich theils in den lebenden Organen der Thiere und Pflanzen, theils bei der freiwilligen oder künstlichen Zersetzung organischer Substanzen, und gehören aus diesem Grunde in das Gebiet der organischen Chemie. Hier sind nur zwei dieser Verbindungen hervorzuheben, die sich nebst anderen Produkten bei der Destillation der Steinkohle bilden, und die Hauptbestandtheile des s. g. Leuchtgases ausmachen.

1. Das *ölbildende Gas* ist farblos, von empyreumatischem Geruch und 9709 spec. Gew. Es verbrennt mit stark leuchtender Flamme und verzehrt dabei sein dreifaches Volumen Sauerstoffgas, indem sich Wasser und 2 Vol. Kohlensäure bilden. Daraus folgt, dass das ölbildende Gas aus 1 Vol. Kohlengas und 2 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet auf 1 Vol. besteht, und durch die Formel HC dargestellt wird. Der Name dieses Gases rührt her von der Eigenschaft desselben, sich mit Chlor zu einem Köper von ölartiger Consistenz zu verdichten, der zur Darstellung des weiter unten zu erwähnenden Chlorkohlenstoffs benutzt wird.

2. Das *Grubengas* ist ebenfalls farblos, riecht unangenehm, und hat ein spec. Gew. = 5548. Es verbrennt mit schwach bläulicher Flamme, und verzehrt dabei sein doppeltes Volumen Sauerstoffgas, indem sich Wasser und 1 Vol. Kohlensäure bildet. Es bestehen demnach 2 Vol. dieses Gases aus 4 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Kohlengas; und die Formel ist H^2C. Dasselbe Gas bildet sich häufig in den Steinkohlengruben (daher der Name) und bewirkt die von den Bergleuten gefürchteten *schlagenden Wetter*, so

wie in stehenden Gewässern, die einen morastigen Boden haben, durch Zersetzung organischer Substanzen, und wird daher auch *Sumpfluft* genannt.

Kohlenstoff und Stickstoff scheinen sich in mehreren Verhältnissen verbinden zu können; genau untersucht ist jedoch nur

das *Cyan,* dessen Bildung aus thierischen Substanzen weiter unten bei den Salzen (unter Kaliumeisencyanür) gezeigt werden soll *). Es bildet unter den gewöhnlichen Umständen ein farbloses Gas, das aber schon bei einem Druck von vier Atmosphären tropfbarflüssig wird, riecht eigenthümlich durchdringend, erregt ein Stechen in der Nase und ein eignes Gefühl in den Augen. Das Gas löst sich im Wasser und noch leichter im Weingeist. — Wird 1 Vol. Cyangas mit 2 Vol. Sauerstoffgas gemengt und durch den electrischen Funken entzündet, so findet eine heftige Verpuffung statt, und es bildet sich ein Gemenge von 1 Vol. Stickstoffgas und 2 Vol. Kohlensäure. Nach der ersten Ansicht über die Volumenzusammensetzung der Kohlensäure ist man daher genöthigt anzunehmen, dass 1 Vol. Cyangas gegen das Verdichtungsgesetz (§ 16) aus 1 Vol. Stickstoffgas und 1 Vol. Kohlengas, verdichtet auf 1 Vol., — nach der zweiten hingegen, dass 1 Vol. Cyangas aus 1 Vol. Stickstoffgas und 2 Vol. Kohlengas, verdichtet auf 1 Vol. bestehe. Beide Ansichten führen indessen zu derselben stöchiometrischen Formel NC^2, indem man, da 1 At. Stickstoff durch 2 Vol. repräsentirt wird, die Volumina beider Gase verdoppelt. Es ist

*) Nach Versuchen von Fownes (Athenaeum 1841. No. 720.) bildet sich Cyan, wenn man Stickstoffgas über ein bis zum Weissglühen erhitztes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali leitet.

also klar, dass man gezwungen ist, entweder bei der Kohlensäure, oder beim Cyan anzunehmen, dass bei der Verbindung *gleicher* Volumina eine *Verdichtung* eintrete. Doch dürfte diese Annahme vielleicht mit grösserer Wahrscheinlichkeit beim Cyan eintreten, da der Stickstoff überhaupt mannigfaltige Anomalien darbietet. — Seinem chemischen Charakter nach schliesst sich das Cyan auf ähnliche Weise an die *Zünder*, wie das Ammonium an die *Alkalimetalle*. Aus diesem Grunde, weil es die Rolle eines *einfachen* Körpers übernimmt, hat das Cyan gegen die Regel der chemischen Nomenklatur einen einfachen Namen und das stöchiometrische Zeichen Cy *) erhalten. Die zündende Eigenschaft des Cyans ist indessen in den meisten Fällen zu schwach, um sich unmittelbar äussern zu können; nur bei den electropositiven leichten Metallen, wie z. B. Kalium, findet ein eigentliches Verbrennen im Cyangase statt.

Unter den Verbindungen des Cyans mit dem Sauerstoff führen wir hier nur die Cyansäure an. In der organischen Chemie wird weiter von diesen Verbindungen die Rede sein.

Die *Cyansäure*, Ac. cyanicum s. Cyanas, entsteht auf eine analoge Weise, wie die Chlorsäure, bei Einwirkung des Cyangases auf die Alkalien, obgleich sie in der Zusammensetzung von der Chlorsäure abweicht, da sie die Formel CyO hat. In isolirter Form ist sie unbekannt. Die wichtigsten Eigenschaften ihrer Salze werden unten angegeben werden.

Mit dem Wasserstoff verbindet sich das Cyan, den Zündern des ersten Ranges analog, nur in einem Verhältnise; diese Verbindung ist

*) Mit demselben Recht dürfte das Ammonium auf ein einfaches Zeichen (etwa Am) Anspruch machen.

die *Cyanwasserstoffsäure* oder *Blausäure*, Ac. hydrocyanicum s. Borussicum = HCy. Sie ist unter den gewöhnlichen Umständen ein farbloses, nach bitteren Mandeln riechendes Gas, condensirt sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, und erstarrt schon bei — 15° zu einer krystallinischen Masse. Das Gas löst sich unverändert im Wasser (auch im Weingeist) auf; und man erhält eine solche Auflösung, wenn man durch eine wässerige Lösung von Cyanquecksilber (= HgCy) Schwefelwasserstoff (= HS) streichen lässt. Aus HS und HgCy+Aq. wird unlösliches HgS, d. h. Schwefelquecksilber, und HCy+Aq. Zweckmässiger ist es indessen, die Blausäure durch Destillation von Cyankalium mit wasserhaltiger Schwefelsäure darzustellen. Aus KCy und SO^3+HO wird KO+SO^3 und HCy. Anstatt des Cyankaliums kann auch Cyaneisenkalium angewandt werden. Die Blausäure ist eins der stärksten Gifte. Das Gas besteht aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Cyangas, ohne Verdichtung, so dass 1 At. desselben durch 4 Vol. repräsentirt wird.

Fünftes Kapitel.

Fluor, Chlor, Brom und Iod.

Unter diesen vier Grundstoffen sind nur die drei letzteren in isolirter Form bekannt *); das Fluor ist

*) Es wollen zwar zwei französische Chemiker, Baudrimont und Pelouze, so wie der Engländer Knox, das Fluor in isolirter Form dargestellt haben, allein die von ihnen erhaltenen Resultate gewähren wenig Befriedigung. Es möge daher genügen, in dieser Anmerkung das Hauptsächlichste mitzutheilen.

Baudrimont verfuhr auf doppeltem Wege: zuerst, indem er Fluorborgas über Mennige streichen liess, die

in dieser Hinsicht also noch problematisch. Da aber die s. g. Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure), so wie die Fluormetalle die grösste Analogie mit den entsprechenden Verbindungen des Chlors, Broms und Iods zeigen, so wird dadurch der Schluss auf eine ähnliche Zusammensetzung gerechtfertigt. Um dies nachweisen zu können, wird die Flusssäure, auf die es hier besonders ankommt, erst nach den Wasser-

---

zum Rothglühen erhitzt war; später, indem er Flussspath mit Braunstein und Schwefelsäure in einer Glasphiole behandelte. Nach beiden Methoden erhalte man das Fluor zwar nicht rein (im letzten Fall verunreinigt mit Fluorwasserstoff und Fluorsilicium), welches indessen nicht verhindere, die vorzüglichsten Eigenschaften des Fluors kennen zu lernen. Es sei das Fluor ein gelblich braunes, sehr dunkles Gas, dessen Geruch mit Chlor und *gebranntem Zucker* (sic!) Ähnlichkeit zeige, das Glas *nicht* angreife, den Indigo entfärbe und sich unmittelbar mit Gold verbinde. — Pelouze verfuhr so, dass er Chlorgas durch in Wasser vertheiltes Fluorsilber leitete. (Buchner's Repert. N. R VI. 105.)

In den *Verhandlungen der sechsten Versammlung der brittischen Gesellschaft für die Beförderung der Wissenschaften*, Berlin, 1837, heisst es Seite 347: „Knox hat durch seine Arbeiten mit sehr sinnreichen Flussspathgefässen diesen Zweck [das Fluor zu isoliren] erreicht, und den stolzen Vorzug, ein bisher den ausgezeichnetsten Chemikern entschlüpftes Element gesehen zu haben Knox beschreibt es als ein tief orangefarbenes Gas, und giebt ein anderes hinreichendes Zeugniss, dass er diesen Körper durch trockne Chlorine von flusssaurem Quecksilber getrennt habe." — Die Idee, zum gedachten Zweck Flussspathgefässe anzuwenden, ist bekanntlich schon früher von Davy ausgesprochen worden.

Neuerdings hat Knox seine Arbeiten über die Isolirung des Fluors wieder aufgenommen, und behauptet nunmehr, das Fluor sei ein farbloses Gas, welches in jeder Hinsicht dem Chlor analog sei, demselben aber an Electronegativität nachstehe. Wie solches ermittelt worden, ist nicht angegeben S. Lond. and Edinb phil. mag. 1840. 192.

verbindungen der drei übrigen Grundstoffe aufgeführt werden.

Hinsichtlich des Vorkommens stimmen diese vier Grundstoffe darin mit einander überein, dass man sie hauptsächlich an leichte Metalle, besonders an Natrium und Calcium, gebunden antrifft. Brom und Iod finden sich seltener; sie sind Bestandtheile des Meerwassers und vieler Salinen, und gehen aus diesem in mehrere Seegewächse, besonders in die Fucus- und Ulva-Arten, über; Fluor findet sich ziemlich reichlich in Verbindung mit Calcium, als *Flussspath* (= CaF) und Chlor in grosser Menge in Verbindung mit Natrium, als *Steinsalz, Meersalz* u. s. w. (= NaCl).

Um diese Elemente in isolirter Form zu erhalten, bedient man sich der angeführten Verbindungen, und dasselbe Verfahren, welches zur Darstellung des einen dient, findet im Allgemeinen auch auf die übrigen Anwendung. Um das Chlor aus dem Chlornatrium (= NaCl) auszuscheiden, unterwirft man dasselbe einer Destillation mit Manganhyperoxyd (= MnO^2) und Schwefelsäure (= SO^3). Von jeder der beiden ersten Verbindungen wendet man *ein*, von der Schwefelsäure *zwei* Mischungsgewichte an. Während die eine Hälfte der Schwefelsäure auf die beim Sauerstoff angeführte Weise aus dem Manganhyperoxyd (Braunstein) 1 At. Sauerstoff ausscheidet, und mit dem zurückbleibenden Manganoxydul (= MnO) schwefelsaures Manganoxydul bildet, disponirt die andere Hälfte der Schwefelsäure das Natrium, den freigewordenen Sauerstoff aufzunehmen, um als Natriumoxyd (= NaO) mit ihr ein schwefelsaures Salz (= $NaO+SO^3$) zu bilden, und dagegen das Chlor abzugeben. Aus NaCl, MnO^2 und $2SO^3$ wird $MnO+SO^3$, $NaO+SO^3$ und Cl. — Auf ähnliche Weise gelingt die Darstel-

lung des Broms und Iods, und dasselbe würde ohne Zweifel beim Fluor der Fall sein, wenn nicht die grosse Verwandtschaft dieses Zünders zu der Substanz des Gefässes, in welchem die Operation vorgenommen wird, hier störend dazwischen träte.

Das *Chlor* ist unter den gewöhnlichen Umständen ein Gas von gelblichgrüner Farbe (von χλωρὸς, gelblichgrün), erstickendem Geruch und 25966 spec. Gew. Bei 4 — 5 Atmosphären Druck wird es tropfbarflüssig und sein spec. Gew. ist dann = 1,33. Bei der gewöhnlichen Temperatur nimmt das Wasser ungefähr sein doppeltes Volumen Chlorgas auf, und nahe beim Gefrierpunkt vereinigt es sich mit demselben zu einer krystallinischen Verbindung, welche nach Faraday 10 Atome Wasser enthält.

Das *Brom* ist bei der gewöhnlichen Temperatur eine dunkel rothbraune Flüssigkeit, besitzt einen höchst unangenehmen, chlorartigen Geruch (βρῶμος, Gestank) und ein spec. Gew. = 2,966. Bei — 24° erstarrt es zu einer krystallinischen, fast metallischglänzenden Masse von bleigrauer Farbe. Es ist sehr flüchtig und kocht schon bei einer Temperatur von + 50°. Sein spec. Gew. im dampfförmigen Zustand beträgt 55480. Es löst sich etwas im Wasser, und bildet beim Gefrierpunkt mit demselben eine krystallinische Verbindung.

Das *Iod* ist ein starrer, dem Graphit ähnlicher Körper von halbmetallischem Glanz. Es krystallisirt in rhombischen Oktaedern. Sein Geruch nähert sich ebenfalls dem des Chlors, ist aber bei weitem schwächer. Spec. Gew. = 4,947. Es schmilzt bei 107°, kocht zwischen 175 und 180°, und bildet alsdann ein schönes violettes Gas (ἰωδης, veilchenblau). Das spec. Gew. des Ioddampfs = 84994; Wasser löst nur $\frac{1}{7000}$ seines Gewichts Iod auf.

Die vier Zünder des ersten Ranges kommen ihrem chemischen Charakter nach dem Sauerstoff, als dem Normalzünder, am nächsten. Da das Fluor allein unter allen Elementen keine Verbindung mit dem Sauerstoff eingeht, obgleich es auf die übrigen Grundstoffe eine mächtige Verwandtschaft ausübt, so kann der Grund nur in der geringen electrischen Differenz zwischen ihm und dem Sauetstoff liegen; das Fluor folgt daher dem Sauerstoff unmittelbar in der Spannungsreihe. Chlor, Brom und Iod bilden eine Trias (§ 30) und rechtfertigen dadurch ihre Stellung zu einander. — Ausser der, für alle Nicht-Metalle charakteristischen Verwandtschaft zum Wasserstoff (§ 22) äussern die Zünder des ersten Ranges eine mächtige und direkte Verwandtschaft zu den Metallen, und ihre Vereinigung mit diesen geschieht in vielen Fällen unter Entwicklung von Warme und Licht. Geringer ist, wie aus ihrer Stellung in der Spannungsreihe von selbst erhellt, ihre Verwandtschaft zu den Nicht-Metallen. jedoch verbinden sie sich direkt sowohl mit den Halbzündern, als auch mit den Zündern des zweiten Ranges. Wegen der geringen electrischen Differenz, welche zwischen ihnen selbst stattfindet, hält es schwer, ihre Verbindungen unter einander in bestimmten Verhältnissen darzustellen; meistens ist einer der Bestandtheile überschüssig in der Verbindung aufgelöst. Sämmtliche Verbindungen der Zünder des ersten Ranges mit den electropositiveren Nicht-Metallen sind flüchtig. Mit dem Sauerstoff verbinden sie sich nur auf indirektem Wege.

Die Verbindungen, in welchen Fluor, Chlor, Brom und Iod den *electronegativen* Platz einnehmen, also alle, mit Ausnahme der Sauerstoffverbindungen, heissen entsprechend *Fluoride, Fluoreta: Chloride, Chloreta; Bromide, Brometa* und *Iodide, Iodeta.* Im All-

gemeinen laufen diese Zündungsstufen den Oxyden parallel, d. h. die Chloride u. s. w. sind je nach der Natur des mit ihnen verbundenen Radikals Säuren oder Basen (§ 11), und jedes Chlorid u. s. w. verhält sich zu den übrigen Chloriden u. s. w. wie das entsprechende Oxyd zu den übrigen Oxyden. Ähnlich wie bei den Oxyden kann sich ein und dasselbe Radikal in mehreren (gewöhnlich zweien) Verhältnissen mit demselben Zünder verbinden, und man unterscheidet daher bei den basischen Zündungsstufen *Chloride* u. s. w. *im engeren Sinn* und *Chlorüre, Chlorureta; Bromüre, Bromureta; Iodüre, Iodureta* und *Fluorür, Fluorureta,* von welchen die ersteren (die Chloride, Bromide etc.) wie die (basischen) *Oxyde,* im engsten Sinn, die letzteren wie die *Oxydule* zusammengesetzt sind. Die Nomenklatur der aciden Zündungsstufen ist entweder dieselbe, oder man bildet die Namen im Deutschen durch Zusammensetzung des Zünders mit dem Radikal, z. B. Chlorschwefel, und, wenn mehrere Verbindungen desselben Radikals vorkommen, durch Vorsetzung der Wörter *Voll, Unter, Halb* u. s. w., z. B. Vollchlorschwefel, Unterchlorschwefel u. s. w.; im Lateinischen durch Vorsetzung der lateinischen oder griechischen Zahlworte, z. B. Protochloretum, Bichloretum s. Deutochloretum, welchen Worten man auch eine adjektivische Form geben kann, z. B. Stannum bichloratum. — Aus dem Begriff von Säure und Basis, welcher nach dem Obigen auf die Chloride u. s. w. Anwendung findet, geht hervor, dass dieselben sich unter einander, eben wie die Sauerstoff-Säuren und Basen, zu Salzen (s. diese unten) verbinden können. Diese Salzgruppen werden nach dem in ihnen enthaltenen Zünder benannt, z. B. Chlorsalze, Bromsalze u. s. w. Die weitere Nomenklatur dieser Salze wird weiter unten, wo auf das

Einzelne dieser Salze näher eingegangen wird, auseinander gesetzt werden.

Unter den Oxydationsstufen der Zünder des ersten Ranges erhält man

1. Die *Chlorsäure, Ac. chloricum* s. *Chloras,* so wie die entsprechende *Brom-* und *Iodsäure* auf analoge Weise durch Einwirkung von Chlor, Brom oder Iod auf die wässrigen Lösungen der Alkalien (Alkalimetalloxyde). Der Zünder verbindet sich dabei zunächst mit dem Radikal des Alkalis, der dadurch freigewordene Sauerstoff mit einem anderen Theil des Zünders zu einer der gedachten Säuren, und diese bildet endlich mit einem unzersetzten Antheil des Alkalis ein Neutralsalz. Da alle drei Säuren gleichartig zusammengesetzt sind, indem sie auf 1 At. des Radikals 5 At. Sauerstoff enthalten, so lässt sich die Ätiologie auf folgende Weise bezeichnen: aus 6KO und 6Cl wird 5KCl und $KO+ClO^5$. Anstatt des Chlors (Cl) ist bei der Brom- und Iodsäure der entsprechende Zünder zu substituiren. Aus dem erhaltenen Salz kann die Säure durch eine andere stärkere Säure ausgeschieden werden.

Die Chlor- und Bromsäure können, ähnlich wie die Salpetersäure, wegen der geringen Differenz ihrer Bestandtheile, und der Neigung derselben, die elastischflüssige Form anzunehmen, nicht isolirt, sondern nur in Verbindung entweder mit Basen, oder mit Wasser dargestellt werden; die Iodsäure hingegen ist auch in isolirter Form bekannt, welches wohl übereinstimmt theils mit der geringeren Flüchtigkeit des Iods, theils mit der grösseren Differenz zwischen Iod und Sauerstoff. Bei höherer Temperatur zerfällt jedoch auch die Iodsäure in ihre beiden Bestandtheile. Die wässrige Chlor- und Bromsäure bilden beide im concentrirtesten Zustand farblose, syrupsdicke Flüs-

sigkeiten, und haben, wie auch die Iodsäure, grosse Neigung, ihren Sauerstoff andern (electropositiveren) Substanzen abzutreten, und zeichnen sich durch eine grosse Verwandtschaft zu den Basen aus. Beide Säuren haben die Eigenschaft, Lackmus zuerst auf gewöhnliche Weise zu röthen, nach einiger Zeit aber zu bleichen. Die wasserfreie Iodsäure bildet farblose Krystalle, die an feuchter Luft zerfliessen. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung bilden sich Krystalle von der Zusammensetzung IO^5+HO.

2. Die *Überchlorsäure, Ac. hyperchloricum* s. *Hyperchloras,* so wie die *Überiodsäure* sind die höchsten aller bekannten Oxydationsstufen, indem sie auf 1 At. Radikal 7 At. Sauerstoff enthalten. Die Darstellung der entsprechenden Überbromsäure ist bisher noch nicht geglückt. — Die *Überchlorsäure* $= ClO^7$ bildet sich, wenn chlorsaures Kali $(= KO+ClO^5)$ bis zu einem gewissen Punkt erhitzt wird, wobei dasselbe in Sauerstoffgas, Chlorkalium $(= KCl)$ und überchlorsaures Kali $(= KO+ClO^7)$ zerfällt. Aus $2(KO+ClO^5)$ wird 4O und ein Gemenge aus KCl und $KO+ClO^7$. Das überchlorsaure Kali ist im kalten Wasser schwerlöslich, und kann durch diese Eigenschaft von dem leichtlöslichen Chlorkalium getrennt und durch eine stärkere Säure (Schwefelsäure) zersetzt werden. Das Hydrat der Überchlorsäure hat im concentrirtesten Zustand 1,65 spec. Gew., lässt sich unverändert bei 200° überdestilliren, ist farblos, röthet Lackmus, ohne es, wie das Chlor, zu bleichen, und hat eine starke Verwandtschaft zu den Basen. — Die *Überiodsäure* $= IO^7$ entsteht, wenn durch eine Auflösung von iodsaurem Natron $(= NaO+IO^5)$, zu welcher überschüssiges Natron hinzugesetzt ist, Chlorgas geleitet wird. Das Chlor verbindet sich dabei mit dem im Natron enthaltenen Natrium $(= Na)$,

während der ausgeschiedene Sauerstoff die Iodsäure in Überiodsäure verwandelt. Aus $NaO+IO^5$, $2NaO$ und $2Cl$ wird $2NaCl$ und $NaO+IO^7$. Die Überiodsäure ist im Wasser löslich, kann aber durch Abdampfen in Krystallen erhalten werden. An der Luft erleiden diese keine Veränderung; beim Erhitzen verwandeln sie sich zuerst in Iodsäure und Sauerstoff, später in Iod und Sauerstoff. Sie hat ebenfalls eine starke Verwandtschaft zu den Basen.

Ausser diesen beiden Oxydationsstufen kennt man mit Sicherheit nur noch eine dritte, von ebenfalls *saurer* Beschaffenheit, deren Zusammensetzung der Formel ClO entspricht. In der Voraussetzung, dass zwischen dieser Säure und den beiden abgehandelten: ClO^5 und ClO^7 noch eine vierte von der Zusammensetzung ClO^3 liegen müsse, hat man der Verbindung ClO den Namen *unterchlorige Säure, Ac. hypochlorosum* s. *Hypochloris*, gegeben. Es scheint diese Säure in der unter dem Namen *Chlorkalk* bekannten Verbindung enthalten zu sein, von welcher weiter unten bei den Salzen die Rede sein wird. Balard stellte die unterchlorige Säure zuerst im isolirten Zustand dar, indem er Chlorgas mit Wasser und Quecksilberoxyd in Berührung brachte. Aus $2Cl$ und $2HgO$ wird $HgO+HgCl$ und ClO. Die unterchlorige Säure bildet ein blassgelbes, dem Chlor ähnliches Gas, welches aber sehr reichlich von Wasser absorbirt wird, und bei geringer Temperaturerhöhung in seine Bestandtheile zerfällt. Die Verdichtung der Bestandtheile beträgt $\frac{2}{3}$, indem 2 Vol. der Säure aus 2 Vol. Chlor- und 1 Vol. Sauerstoffgas zusammengesetzt sind. Sie ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel und wirkt ätzend und bleichend.

Die vierte Oxydationsstufe endlich bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf

chlorsaures Kali. Da bei der unter diesen Umständen eintretenden Zersetzung Überchlorsäure (ClO^7) gebildet wird, so muss gleichzeitig eine zweite Oxydationsstufe des Chlors gebildet werden, welche weniger Chlor, als die Chlorsäure, enthält. Am wahrscheinlichsten zerlegt sich die Chlorsäure nach der Gleichung $2ClO^5 = ClO^7, +ClO^3$. Die letztere Verbindung; die *chlorige Säure, Ac. chlorosum* s. *Chloris,* entweicht bei der angedeuteten Operation in Form eines dunkelgelben Gases, dessen Zusammensetzung schwer zu ermitteln ist, weil es sich schon nahe bei dem Siedepunkt des Wassers mit einer sehr heftigen Explosion zersetzt. Die chlorige Säure hat mit der vorhergehenden die bleichende Eigenschaft gemein, und ist ebenfalls ein kräftiges Oxydationsmittel, unterscheidet sich aber durch eine weit geringere Löslichkeit im Wasser, welches nur das Siebenfache seines Volumens von diesem Gase auflöst.

Oxydationsstufen des Broms und Iods von ähnlicher Zusammensetzung, wie die beiden letztgenannten des Chlors, sind bisher nicht mit Sicherheit dargestellt worden, obgleich Balard die Existenz einer unterbromigen Säure ($= BrO$) wahrscheinlich gemacht hat.

Mit dem Wasserstoff verbindet sich das Chlor, so wie die übrigen Zünder, nur in *einem* *) Verhältniss, und bildet mit demselben

*) Eine dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechende Verbindung will Millon dargestellt haben, indem er Bleihyperoxyd in kleinen Portionen in concentrirte kaltgehaltene Chlorwasserstoffsäure trug. Unter Abscheidung von Bleichlorid bildete sich eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche schon bei der gewöhnlichen Temperatur Chlor entwickelte. Millon hält dieselbe für eine wässrige Lösung von *Wasserstoffhyperchlorid* $= HCl^2$, ohne sich jedoch auf analytische

die *Chlorwasserstoffsäure* oder die sog. *Salzsäure, Ac. hydrochloricum s. muriaticum.* Sie entsteht direkt, wenn gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas gemengt und entweder entzündet oder dem Einfluss des Tages- oder Sonnenlichtes ausgesetzt werden. Wirkt das Sonnenlicht ein, so verbinden sich beide Gase mit einer heftigen Explosion; beim blossen Tageslicht geschieht die Verbindung allmälig, und man findet, dass das gebildete Chlorwasserstoffgas genau den Raum der beiden constituirenden Gase einnimmt, so dass hier keine Verdichtung eintritt, und das spec. Gew. des Chlorwasserstoffgases $= \frac{24966 + 694}{2} = 12830$ ist. Das Gas ist farblos, riecht stechend und erstickend, schmeckt sauer, wird bei einem Druck von 40 Atmosphären ein farbloses Liquidum und löst sich in grosser Menge im Wasser, mit diesem das gewöhnliche Acidum hydrochloricum der Officinen bildend. Eine gesättigte Auflösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser enthält bei einem specifischen Gewicht von 1,200 reichlich 40 p. C. von diesem Gase, so dass dieselbe als $HCl + 6HO$ betrachtet werden könnte. Unterwirft man diese Flüssigkeit der Destillation, so entweicht zuerst neben concentrirter Salzsäure freies Chlorwasserstoffgas, bis der Siedepunkt auf 110° gestiegen ist, wo dann eine Säure übergeht, deren spec. Gew. = 1,100 ist, und die nahezu 20 p. C. Chlorwasserstoffgas enthält. — Man bereitet das Chlorwasserstoffgas durch Destillation von Kochsalz (Chlornatrium = NaCl) mit wasserhaltiger Schwefelsäure. Aus NaCl und $SO^3 + HO$ wird $NaO + SO^3$ und HCl. — Wenn das trockne Chlor-

Versuche zu stützen, und erklärt die Bildung durch folgende Gleichung $PbO^2, +3HCl = PbCl, +2HO, +HCl^2$. — Phil. Mag. Ser. III Vol. XXI. p. 320.

wasserstoffgas auf Oxyde einwirkt, so bildet sich durch doppelte Wahlverwandtschaft in allen Fällen Wasser und ein Chlorid. Die Menge des zu dieser Reaction erforderlichen Chlorwasserstoffs richtet sich nach der Sauerstoffmenge des Oxyds, denn jedes Atom Sauerstoff des letzteren erfordert *ein* Atom Wasserstoff zur Wasserbildung, während das Chlor mit dem Radikal des Oxyds zusammentritt, und ein dem Oxyd analog zusammengesetztes Chlorid bildet *). Das Chlor, welches die Stelle des Sauerstoffs einnimmt, ist daher als ein *Äquivalent* des Sauerstoffs zu betrachten, und da der Chlorwasserstoff aus 2 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Chlor zusammengesetzt ist, also 2 Vol. Chlor an die Stelle von *einem* Vol. Sauerstoff treten, ist man genöthigt anzunehmen, dass *ein* Atom Chlor, (eben wie *ein* Atom Wasserstoff oder Stickstoff,) durch *zwei* Volumina repräsentirt werde, während das äquivalente Sauerstoffatom nur *ein* Volumen einnimmt. Unter dieser Annahme ergiebt sich aus der Vergleichung der specifischen Gewichte des Sauerstoff- und Chlorgases die Zahl 36 als das Mischungsgewicht des letzteren, denn

$$11096 : 2 \times 24966 = 8 : 36.$$

Da man in älterer Zeit nach Lavoisier's Vorgang glaubte, dass jede Säure Sauerstoff **) enthalten müsse, so schloss man auch auf die Gegenwart dieses Elements in der Salzsäure, welchen Namen die Chlorwasserstoffsäure in früherer Zeit trug, und schrieb dieser ausserdem ein unbekanntes Radikal, *Muriaticum* zu. Um die oben erwähnte Wasserbil-

*) Nur in einigen besonderen Fällen, namentlich wenn *Hyperoxyde* mit Chlorwasserstoff in Reaction treten, erleidet diese Regel eine Ausnahme, indem alsdann ein Theil des Chlors gasförmig entweicht

**) Daher auch der Name Sauerstoff, oxigène.

dung bei der Reaction zwischen den Oxyden und der Salzsäure, die man als eine wirkliche Verbindung beider betrachtete, zu erklären, nahm man an, dass das salzsaure Gas ein *Hydrat* der Salzsäure sei, das sein Wasser nur bei der Verbindung mit Basen abgeben könne, und nannte *trockne* Salzsäure denjenigen Stoff, der die Gewichtsvermehrung der Basis nach der Entfernung des Wassers durch Erhitzen veranlasste. Da nun aber das Oxyd in Wirklichkeit sich nicht mit der Salzsäure verbindet, sondern in ein Chlorid verwandelt wird, also einerseits so viel an Gewicht zunimmt, als das Chlor beträgt, andererseits aber durch den Verlust des Sauerstoffs an Gewicht abnimmt, so würde man das, was die älteren Chemiker unter trockner Salzsäure verstanden, den Ansichten der neueren Chemie gemäss, durch die Formel Cl—O = 28 bezeichnen können, woraus erhellt, dass das Mischungsgewicht der s. g. trocknen Salzsäure eine negative Grösse werden würde, wenn das Mischungsgewicht des Sauerstoffs grösser, als das ~~des~~ des Chlors wäre. Nach derselben (älteren) Ansicht hielt man das Chlor für oxydirte Salzsäure, da man glaubte, dass der Sauerstoff des Manganhyperoxyds im Chlor (siehe oben die Darstellung desselben) mit der trocknen Salzsäure zusammengetreten sei (Cl—O+O = Cl). Widerlegt wird die ganze ältere Theorie zunächst dadurch, dass das Chlor (die s. g. oxydirte Salzsäure) durchaus gar keine acide Eigenschaften besitzt. — Nachdem man sich von der richtigen Zusammensetzung der Salzsäure als Chlorwasserstoff überzeugt hatte, glaubte man anfangs, der Wasserstoff sei in dieser, wie in allen analog zusammengesetzten Verbindungen, Stellvertreter des Sauerstoffs, und bezeichnete dieselben mit dem noch jetzt, der Bequemlichkeit halber, beibehaltenen Namen

der *Wasserstoffsäuren*. Als man später dem Chlor u. s. w. diese Rolle übertrug, wurde die Streitfrage aufgeworfen, ob die wässerigen Lösungen der Chloride als blosse Lösungen, oder als chlorwasserstoffsaure Oxyde zu betrachten seien. Die letztere Ansicht könnte nur in dem Fall gerechtfertigt erscheinen, wenn, was nicht der Fall ist, sich ein festes stöchiometrisches Verhältniss zwischen den gelösten Chloriden und dem lösenden Wasser nachweisen liesse. Überhaupt führt eine richtige Würdigung der chemischen Verhältnisse der s. g. Wasserstoffsäuren und eine Vergleichung derselben mit den übrigen Säuren consequenterweise zu dem Resultat, dass diese Verbindungen überall gar keine Säuren sind, da sie sich nicht als solche mit den Oxyden verbinden können. In der That sind sie Analoga des Wassers, denn z. B. der Chlorwasserstoff verbindet sich unzersetzt mit den Chloriden, und verhält sich in diesen, wie das Wasser in den Hydraten der Oxyde *). — Das Gesagte gilt auch von den s. g. Wasserstoffsäuren der übrigen Zünder.

*) Diese, hier zuerst ausgesprochene, Ansicht über die Natur der s. g. *Wasserstoffsäuren* stellt neuerdings auch Völckel (Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. 105.) in Bezug auf den Schwefelwasserstoff mit folgenden Worten auf: „Untersucht man aber das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Schwefelverbindungen genauer, so findet man, dass er gegen dieselben manchmal die Rolle einer Säure, manchmal die einer Basis übernimmt, dass er sich gegen dieselben ähnlich wie das Wasser gegen die entsprechenden Sauerstoffverbindungen verhält " — Sehr interessant in dieser Beziehung ist auch die Entdeckung von Kane (Ann. d. Pharm. XIX. 1. 5.), nach welcher der Chlorwasserstoff fähig ist, selbst gegen *Oxyde* die Rolle des Wassers zu übernehmen. Trockenes salzsaures Gas, über wasserhaltiges schwefelsaures Kupferoxyd (= $CuO+SO^3+HO$) hingeleitet, trieb unter starker Erhitzung das Wasser aus, und bildete $CuO+SO^3+HCl$.

Berzelius nennt die Zünder des ersten Ranges *Halogene, elementa halogenia, Salzbilder,* indem er die binären Verbindungen derselben mit den Metallen, z. B. das Chlornatrium (Kochsalz) = NaCl, als Salze betrachtet, die er jedoch zum Unterschiede von anderen, quaternären Salzen mit dem Namen der *Haloidsalze* belegt. Zu dieser Bezeichnungsweise wurde Berzelius durch den Umstand verleitet, dass man ursprünglich bei Feststellung des chemischen Begriffs *Salz* und bei der Entlehnung dieses Namens vom *Kochsalz* von der irrigen Voraussetzung, das Kochsalz sei eine *quaternäre* Verbindung, ausging, und in dieser Meinung den Namen Salz auf alle quaternären Verbindungen von Säuren mit Basen übertrug. Erst als sich bereits der Name Salz in der angeführten Bedeutung bei den Chemikern eingebürgert hatte, überzeugte man sich durch die Arbeiten Gay-Lussac's und Thenard's, denen besonders Davy Eingang verschaffte, von der binären Zusammensetzung des Kochsalzes, und hielt es nunmehr für unbillig, dem Kochsalz, unter Beibehaltung des einmal festgestellten Begriffs Salz, seinen eignen Namen ganz streitig zu machen. Man nannte es daher ein *salzähnliches Salz, Haloidsalz.* Da indessen die gewöhnliche Erzeugung dieser binären Salze (durch doppelte Wahlverwandtschaft zwischen den Wasserstoffverbindungen der Zünder und den Metalloxyden, wobei zugleich auch Wasser gebildet wird, z. B. aus HCl und NaO wird NaCl und HO) wesentlich verschieden ist von der Entstehung der eigentlichen Salze (durch die Verwandtschaft der Säuren zu den Basen, wobei nur dann Wasser, und zwar als Edukt *),

*) Ein bei einem chemischen Process auftretender Körper heisst *Edukt*, wenn er schon als solcher in den auf einander rea-

zum Vorschein kommt, wenn solches als Hydratwasser in der Säure oder Basis enthalten war, z. B. aus NO^5+HO und NaO wird $NaO+NO^5$ und HO): so suchte Davy diese Verschiedenheit beider Salzgruppen dadurch zu beseitigen, dass er die Hydrate der Sauerstoffsäuren ebenfalls als Wasserstoffverbindungen zusammengesetzter Zünder (also z. B. NO^5+HO als NO^6+H) betrachtete, und nun weiter annahm, dass auch hier das, bei der Einwirkung auf Metalloxyde zum Vorschein kommende, Wasser erst aus dem Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff der Basis gebildet werde (z. B. aus NO^6+H und NaO werde NO^6+Na und HO). — Abgesehen davon, dass diese Hypothese Davy's lauter unbekannte Verbindungen, wie NO^6, voraussetzt, würde dieselbe jedenfalls nur dann haltbar sein, wenn der Akt der Verbindung aller Säuren mit Basen, oder die Salzbildung, immer mit dem Auftreten von Wasser verknüpft wäre, was in allen Fällen, wo sich wasserfreie Säuren mit wasserfreien Basen auf trockenem Wege verbinden, nicht der Fall ist. Überhaupt aber wird die ganze mit den Haloidsalzen verknüpfte Betrachtungsweise dadurch widerlegt, dass die Chloride, Bromide u. s. w. auf dieselbe Weise, wie die Oxyde, in zwei Abtheilungen zerfallen, je nachdem das Radikal in denselben zu den im Allgemeinen electronegativen oder electropositiven Elementen gehört, nämlich in *Chlorsäuren*, und *Chlorbasen* u. s. w., aus deren Verbindung die *Chlorsalze* u. s. w. hervorgehen. S. Kap. XX.

Das *Bromwasserstoffgas* kommt nicht allein in der Zusammensetzung (= HBr), sondern auch in seinen

girenden Verbindungen enthalten war; *Produkt* dagegen, wenn er erst aus den Bestandtheilen dieser Verbindungen durch den chemischen Process erzeugt wird.

Eigenschaften fast ganz mit dem Chlorwasserstoffgas überein. Es unterscheidet sich von demselben durch ein grösseres spec. Gew. = 28087. Die wässerige Lösung dieses Gases erhält man am bequemsten durch Destillation von Bromkalium (oder besser Brombaryum) mit verdünnter Schwefelsäure. Die Ätiologie ist dieselbe, wie bei der s. g. wässerigen Salzsäure.

Das *Iodwasserstoffgas* ist den beiden vorhergehenden Gasen ebenfalls sehr ähnlich und analog zusammengesetzt = HI. Sein spec. Gew. beträgt 42844. Es unterscheidet sich dadurch von den beiden vorhergehenden, dass die Metalle dem trocknen Gase das Iod entziehen und den Wasserstoff zurücklassen. Die wässerige Lösung desselben erhält man am einfachsten dadurch, dass man Iod mit Wasser anrührt und einen Strom von Schwefelwasserstoffgas (= HS) hindurchleitet. Das Iod verbindet sich alsdann mit dem Wasserstoff und scheidet den Schwefel als eine zähe Masse aus. Die Lösung ist anfangs eben so farblos, wie die Lösungen des Chlor- und Bromwasserstoffgases; nach einiger Zeit, wenn sie nicht sehr sorgfältig aufbewahrt wird, nimmt sie eine bräunliche Färbung an, indem sich Iod ausscheidet und in der Flüssigkeit auflöst.

Die s. g. *Flussspathsäure* oder das *Fluorwasserstoffgas* erhält man bei der Destillation von Flussspath, einem ziemlich häufig in der Natur vorkommenden Fossil, mit wasserhaltiger Schwefelsäure. Den Flussspath betrachtet man als Fluorcalcium = CaF. Aus CaF und SO^3+HO wird demnach CaO+SO^3, schwefelsaurer Kalk (Calciumoxyd) und HF, Fluorwasserstoff. Die Destillation muss man in Gefässen von Platin oder Blei vornehmen, weil gläserne Gefässe vom Fluorwasserstoff angegriffen werden. Bei einer Temperatur unter 15° ist diese Verbindung tropf-

barflüssig, darüber ein farbloses Gas von 6788 spec. Gew. Nimmt man nach Analogie der Wasserstoffverbindungen der übrigen Zünder an, dass 1 At. Fluorwasserstoff aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Fluorgas ohne Verdichtung bestehe, so würde das spec. Gew. des Fluorgases $= (2 \times 6788) - 693 = 12883$, so wie ferner das Mischungsgewicht $= 18$ sein, denn

$$11096 : 12883 = 16 : 18.$$

Die concentrirte Flusssäure verursacht auf der Haut die heftigsten Schmerzen, bisweilen Fieberanfälle; bei längerer Berührung schmerzhafte, schwer heilende Verletzungen. Sie löst sich leicht im Wasser und verliert dann ihre Wirkung auf die Haut. — Gegen Metalle und Metalloxyde verhält sie sich im Allgemeinen wie der Chlorwasserstoff, nur dass sie sich vor diesem durch eine weit kräftigere Verwandtschaft auszeichnet, indem sie auf manche Substanzen einwirkt, die der Wirkung anderer Reagentien widerstehen. So löst sie Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure, und unter den einfachen Substanzen: Kiesel, Titan und Zirkonium. — Wenn Fluorwasserstoff mit Oxyden in Wechselwirkung tritt, so bildet sich ein Fluorid und Wasser, und die differenten Fluoride gehen wiederum unter sich salzartige Verbindungen ein. Diese Eigenschaften und Analogien rechtfertigen die Annahme, dass das Fluor, wenn es gleich in isolirter Form nicht hinreichend bekannt ist, zu den Zündern des ersten Ranges gehört, und unter diesen den ersten Platz einnimmt.

Mit dem Stickstoff bilden Chlor, Brom und Iod Verbindungen, welche wahrscheinlich auf 1 At. des ersten, 3 At. des Zünders enthalten, und sich dadurch auszeichnen, dass sie sich äusserst leicht mit einer heftigen Explosion zersetzen. Sie bilden sich bei der Einwirkung des Zünders auf wässeriges Am-

moniak; aus $4H^3N$ und $6Z$ wird $3H^4NZ$ und NZ^3. Von der Verbindung H^4NZ wird sogleich weiter unten die Rede sein.

Der *Chlorstickstoff* ist eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit von 1653 spec. Gew., welche bei 71° unverändert destillirt, dagegen zwischen 96 und 100° mit heftigem Knall explodirt. Das letztere geschieht auch bei der blossen Berührung mit manchen Körpern, besonders mit Phosphor, fetten und ätherischen Ölen, Kaoutschuck u. a. m. Setzt man zu Chlorstickstoff eine wässerige Lösung von Bromkalium, so zersetzen sich beide Verbindungen durch doppelte Wahlverwandtschaft in Chlorkalium und

Bromstickstoff, eine rothe Flüssigkeit, deren Eigenschaften mit denen des Chlorstickstoffs übereinkommen.

Der *Iodstickstoff* ist ein im Wasser unlösliches, braunes oder schwarzes Pulver, welches bei starkem Druck selbst unter Wasser, getrocknet aber schon bei der leisesten Berührung explodirt.

Die Wasserstoffsäuren der Zünder des ersten Ranges verbinden sich mit dem Ammoniak. Diese Verbindungen sind nicht als Salze, sondern als binäre Körper, in welchen das Ammonium die Rolle eines einfachen Körpers spielt, zu betrachten ($H^3N+HZ = H^4NZ$), weil sie sich vollkommen wie die Verbindungen der Alkalimetalle mit den Zündern verhalten. Die bekannteste unter diesen Verbindungen ist das *Chlorammonium* oder der s. g. *Salmiak* = H^4NCl, welcher theils in der Natur in vulkanischen Gegenden vorkommt, theils aus den ammoniakalischen Flüssigkeiten, die man bei der trocknen Destillation thierischer (stickstoffhaltiger) Substanzen erhält, durch Zusatz von Salzsäure dargestellt wird. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt der Salmiak mei-

stens in federförmigen Krystallen, die aus aneinander gereihten Oktaedern bestehen. Bei höherer Temperatur verflüchtigt er sich, und verdichtet sich beim Erkalten zu einer faserig krystallinischen Masse. Er löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser, auch im Weingeist. Seinem chemischen Charakter nach verhält er sich wie eine Chlorbasis.

Unter den Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Zündern des ersten Ranges kennt man nur die des Chlors mit Sicherheit.

1. *Kohlensuperchlorid* = CCl^2 bildet sich in Form einer schweren, farblosen, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, wenn Chlorgas und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff ($= CS^2$) durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet werden. Aus 4Cl und CS^2 wird 2SCl und CCl^2.

2. *Kohlenchlorid* = C^2Cl^3 entsteht, wenn 2 Vol. ölbildendes Gas und 10 Vol. Chlorgas gemengt und den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden. Aus 2HC und 5Cl wird 2HCl und C^2Cl^3. Es ist durchsichtig, farblos, krystallisirt in kleinen Prismen oder Tafeln, riecht kampferartig, schmeckt schwach, schmilzt bei 160°, siedet bei 182°, und zerfällt in der Glühhitze in Chlor und in

3. *Kohlenchlorür* = CCl, eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche bei 120° siedet, und im Wasser nicht, aber in Alkohol, Äther, fetten und flüchtigen Ölen löslich ist. Das flüssige Kohlenchlorür absorbirt Chlor, verbindet sich mit demselben aber erst chemisch unter dem Einfluss des Sonnenlichts, zu der vorigen Verbindung, so dass hier Licht und Wärme entgegengesetzte Wirkungen hervorrufen. Lässt man das Kohlenchlorür mehrmals durch ein hellrothglühendes Glasrohr streichen, so verwandelt es sich unter Abscheidung seines halben Chlorgehalts in

4. *Kohlensubchlorür* = C^2Cl, welches aus seiner ätherischen Lösung in feinen weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Hinsichtlich der Verbindungen der Zünder unter sich verweisen wir auf grössere Lehrbücher.

Sechstes Kapitel.

Schwefel, Selen und Tellur.

Diese drei, zu einer Trias gehörigen, Elemente kommen in der Natur theils gediegen, theils, und zwar gewöhnlicher, in Verbindung mit Metallen vor *); der Schwefel häufig (namentlich auch in Verbindung mit Eisen als *Eisen-* und *Strahlkies* = FeS^2), das Selen und Tellur sehr selten.

Die drei Zünder des zweiten Ranges sind bei der gewöhnlichen Temperatur starr und spröde, leicht schmelzbar und bei höheren Temperaturen flüchtig. Schwefel und Selen schmelzen beide bei einer Temperatur, die wenige Grade über dem Siedepunkt des Wassers liegt, Tellur bei ungefähr 375°; der Siedepunkt des Schwefels liegt über 400°, der des Selens bei ungefähr 700° und der des Tellurs liegt noch höher. Sowohl in dieser Beziehung, als auch hinsichtlich der specifischen Gewichte, welche resp. 2,00, 4,30 und 6,25 betragen, hält das Selen ungefähr die Mitte zwischen dem Schwefel und Tellur. Die Farbe

*) Eine ganz besondere Übereinstimmung zeigen ihre Verbindungen mit Silber, Kupfer und Blei: *Silberglanz* = AgS, *Selensilber* = $AgSe$, *Tellursilber* = $AgTe$?; *Bleiglanz* = PbS, *Selenblei* = $PbSe$, *Tellurblei* = $PbTe$; *Kupferglanz* = Cu^2S, *Selenkupfer* = Cu^2Se; *Silberkupferglanz* = $Cu^2S + AgS$, *Eukairit* = $Cu^2Se + AgSe$.

dieser drei Grundstoffe erleidet nach dem Grade der Cohäsion Modificationen; unter den gewöhnlichen Umständen ist der Schwefel citronengelb, das Selen bleigrau mit einem Stich in's Rubinrothe, und das Tellur zinnfarben. Selen und Tellur, besonders das letztere, zeigen Metallglanz.

Der in der Natur vorkommende, und der aus seinen Lösungen abgeschiedene Schwefel krystallisirt in rhombischen Oktaedern; der nach dem Schmelzen langsam erkaltete dagegen in schiefen rhombischen Prismen. Der Schwefel gehört demnach zu den *dimorphen* Substanzen. — Das Selen scheint nach Fröbel *) in Formen des rhombischen Systems zu krystallisiren. — Das Tellur krystallisirt in Rhomboedern.

In seinem Verhalten zur Wärme zeigt der Schwefel auffallende Erscheinungen. Wird derselbe bis zu einer Temperatur von 108° erwärmt, so schmilzt er und bildet ein durchsichtiges, hellgelbes, dünnflüssiges Liquidum, welches beim weiteren Erhitzen eine dunklere Farbe und allmälig eine dickere Consistenz annimmt, bis es bei einer Temperatur von ungefähr 250° so zähe geworden ist, dass es beim Umkehren des Gefässes nicht ausfliesst. Erhitzt man den Schwefel alsdann noch weiter, so wird er wieder flüssiger und erreicht endlich bei einer Temperatur über 400° seinen Siedepunkt.

Von der Salpetersäure und dem Königswasser (einem Gemisch aus Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, in welchem Chlor der wirkende Bestandtheil ist) werden sie sämmtlich, jedoch das Tellur am leichtesten, der Schwefel am schwierigsten, in

*) Die von Fröbel beobachteten Formen des Selens sind abgebildet in Pogg. Ann. XLIX. Taf. 3.

Oxyde verwandelt; Chlorwasserstoffsäure *) ist ohne Einfluss; Kalilauge (die wässrige Lösung des Kaliumoxyds) löst nur den Schwefel leicht, das Selen schwieriger, und das Tellur nur dann auf, wenn sie im sehr concentrirten Zustand und bei der Siedhitze auf diesen Grundstoff einwirkt.

Die Verwandtschaft der drei Zünder des zweiten Ranges ist sehr ausgebreitet, wird aber erst wegen ihrer starren Aggregationsform bei höheren Temperaturen thätig. Ausser in ihren Verbindungen mit dem Sauerstoff und den Zündern des ersten Ranges, in welchen sie den electropositiven Bestandtheil ausmachen, übernehmen sie gegen alle übrigen Grundstoffe die Rolle eines Zünders **), und diese Verbindungen werden nach Analogie der Chloride etc. resp. *Sulphide, Sulphureta; Selenide, Seleneta* und *Telluride, Tellureta* genannt.

Beim Verbrennen des Schwefels und Tellurs in der atmosphärischen Luft, des Selens im Sauerstoffgase, welches bei allen dreien mit bläulicher Flamme geschieht, bilden sich Oxyde von gleichartiger Zusammensetzung, nämlich SO^2, SeO^2 und TeO^2, welche sämmtlich saure Eigenschaften besitzen. Unter diesen ist

Die *schweflichte Säure,* Ac. sulphurosum s. Sulphis, unter den gewöhnlichen Umständen ein farb-

*) Wir behalten diesen Namen aus, vielleicht zu grosser, Pietät gegen das Herkommen bei.

**) Schon im Jahr 1793 wurde von mehreren Niederländischen Physikern die Beobachtung gemacht, dass sich der Schwefel mit mehreren Metallen, selbst im leeren Raum, beim Erhitzen unter Entwicklung von Licht und Wärme verbinde. Kasteleyn macht dazu die Bemerkung: „Mir scheint diese ausserordentliche Thatsache zu beweisen, dass das Verbrennen ohne Lebensluft stattfinden kann.“ S. Gren's Journ. VIII. 18.

loses Gas von dem bekannten stechenden und erstickenden Geruch. Es löst sich leicht im Wasser und wird schon unter gewöhnlichem Druck bei — 18° tropfbarflüssig. Spec. Gew. = 22116.

Die *selenichte Säure,* Ac. selenosum s. Selenis, bei der gewöhnlichen Temperatur fest, farblos, verdampft kurz vor dem Siedepunkt der Schwefelsäure, ohne vorher zu schmelzen, und bildet alsdann ein gelbes, nicht vom Chlor zu unterscheidendes, stechend riechendes Gas. Sie löst sich leicht im Wasser.

Die *tellurichte Säure,* Ac. tellurosum s. Telluris, oder das sog. *Telluroxyd,* bildet ebenfalls bei der gewöhnlichen Temperatur einen festen weissen Körper, der im geschmolzenen Zustand gelb, in der Glühhitze flüchtig ist, und alsdann schwachsäuerlich, jedoch nicht stechend riecht. Sie löst sich nicht im Wasser, leicht dagegen in den Alkalien, indem sie mit diesen lösliche Salze bildet, schwieriger in Säuren, gegen welche sie sich wie eine schwache Basis verhält.

Die genannten Säuren sind fähig, noch 1 At. Sauerstoff aufzunehmen, und bilden alsdann:

Die *Schwefelsäure,* Ac. sulphuricum s. Sulphas = SO^3. Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine krystallinische, asbestartige, zähe Masse, welche schon bei 30° kocht, und als Gas farblos ist. Sie verbindet sich sehr begierig, unter starker Erhitzung, mit dem Wasser, und raucht daher stark an der Luft. Die gewöhnliche oder *Englische* Schwefelsäure, welche eine so wichtige Rolle im Laboratorium des Chemikers spielt, ist ein Hydrat = SO^3+HO. Sie bildet eine ölartige (daher *Vitriolöl* genannt), farblose, jedoch von geringen organischen Beimengungen meistens mehr oder weniger gelblich gefärbte Flüssigkeit von 1848 spec. Gew. Ihre ausgedehnte Anwendung

in der Chemie beruht (abgesehen davon, dass sie unter allen Säuren im Preise am niedrigsten steht) theils auf ihrer grossen Electronegativität und der damit parallel laufenden Verwandtschaft zu den Basen, theils auf dem Umstand, dass ihr Siedepunkt erst bei einer Temperatur von 326° eintritt. Hinsichtlich der ersten Eigenschaft wird sie zwar von den Säuren der Zünder des ersten Ranges übertroffen, allein sie gewährt dagegen den Vortheil einer grösseren Beständigkeit, denn während jene wegen der geringen electrischen Differenz ihrer Bestandtheile leicht zersetzt werden, hängen die mehr differenten Elemente der Schwefelsäure, selbst bei hohen Temperaturen mit grosser Festigkeit zusammen. — Die ausführliche Beschreibung der Gewinnung der Englischen und Nordhäuser Schwefelsäure (die letztere ist ein veränderliches Gemenge von Englischer mit wasserfreier Schwefelsäure) ist Gegenstand der *technischen* Chemie. Es kann hier nur angeführt werden, dass die Englische Schwefelsäure durch Wechselwirkung zwischen schweflichter und salpetrichter Säure bei Gegenwart von Wasserdämpfen (aus SO^2, NO^3 und HO wird NO^2 und SO^3+HO), — und die Nordhäuser durch Destillation von schwefelsaurem Eisenoxydul [aus $2(FeO+SO^3)$ wird Fe^2O^3, SO^2 und SO^3] bereitet wird.

Die *Selensäure*, Ac. selenicum s. Selenas = SeO^3 kennt man bisher nur als Hydrat. Sie ist vollkommen farblos und hat im concentrirtesten Zustand ein spec. Gew. = 2600. Sie lässt sich nicht unverändert destilliren, sondern zersetzt sich bei 280° in selenichte Säure und Sauerstoffgas. In der Verwandtschaft zu den Basen steht sie der Schwefelsäure wenig nach. Ihre Salze sind mit den schwefelsauren isomorph.

Die *Tellursäure,* Ac. telluricum s. Telluras, entsteht, wenn man tellurichte Säure auf trocknem Wege mit Salpeter behandelt. Sie krystallisirt in plattgedrückten sechsseitigen farblosen Prismen als Hydrat $= TeO^3+3HO$, welches noch unterhalb der Glühhitze ohne Veränderung der Krystallform in TeO^3+HO übergeht, und endlich bei noch höherer Temperatur ein wasserfreies, citronengelbes, in allen Flüssigkeiten unlösliches Pulver bildet. Das erste Hydrat der Säure mit 3 At. Wasser löst sich leicht; das zweite scheint anfangs unauflöslich, doch löst es sich allmälig sowohl bei langer Einwirkung als auch beim Kochen. Durch sehr starke Erhitzung geht die Tellursäure unter Verlust von 1 At. Sauerstoff in tellurichte Säure über, die als ein schneeweisses Pulver zurückbleibt. Das Tellursäurehydrat ist in concentrirtem Alkohol unauflöslich.

Ausser den genannten Oxydationsstufen kommen beim Schwefel und Selen noch folgende vor.

Die *unterschweflichte Säure,* Ac. subsulphurosum s. Subsulphis, bildet sich beim Kochen schwefligsaurer Salze mit Schwefel, wobei die schweflichte Säure genau so viel Schwefel aufnimmt, als sie bereits enthält. Ihre Formel ist demnach SO. Im isolirten Zustand ist sie unbekannt, denn sie zerfällt wiederum in Schwefel und schweflichte Säure, wenn sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure ausgetrieben wird.

Digerirt man dagegen eine Auflösung von saurem schwefligsaurem Kali unterhalb der Siedhitze mit Schwefel, so bildet sich, neben gleichzeitiger Entstehung von unterschwefligsaurem Kali, die von Langlois entdeckte *geschwefelte Unterschwefelsäure,* Acide hyposulfurique sulfuré (*Niederschwefelsäure* nach L. Gmelin, *Trithionsäure* nach Berze-

lius). Aus $3(KO+2SO^2)$ und 2S wird $KO+2SO$ und $2(KO+S^3O^5)$. Aus dem letzteren Salz lässt sich die neue Säure durch Überchlorsäure abscheiden, und stellt dann in Verbindung mit Wasser eine farblose, geruchlose, zusammenziehend bitter und sauer schmeckende Flüssigkeit dar, welche in der Siedhitze in Schwefelsäure, schweflichte Säure und freien Schwefel zerfällt ($S^3O^5 = SO^3$, SO^2 und S), und sich dadurch von allen früheren Oxydationsstufen des Schwefels unterscheidet.

An diese Säure schliesst sich die von Fordos und Gélis entdeckte *doppelt geschwefelte Unterschwefelsäure,* Acide hyposulfurique bisulfuré (*Tiefschwefelsäure* nach L. Gmelin, *Tetrathionsäure* nach Berzelius), welche entsteht, wenn unterschweflichtsaure Salze, z. B. unterschweflichtsaurer Baryt, mit Iod behandelt werden. Aus $2(BaO+2SO)$ und I wird BaI und $BaO+S^4O^5$. Das Iodbaryum lässt sich aus dem trocknen Gemenge mit concentrirtem Alkohol ausziehen, und das Barytsalz mit Schwefelsäure zerlegen. Beim Sieden erleidet diese Säure eine ähnliche Zersetzung, wie die vorhergehende, mit welcher sie auch in ihrem übrigen Verhalten nahe übereinkommt. Vgl. die Salze beider Säuren weiter unten. Vielleicht sind beide identisch.

Die *Unterschwefelsäure,* Ac. subsulphuricum s. Subsulphas, steht, wie der Name ausdrückt, in der Mitte zwischen der schweflichten und der Schwefelsäure, und besitzt die Formel S^2O^5. Binäre Verbindungen dieser Art, in welchen Radikal, wie Zünder, in mehrfacher Atomenmenge vorkommen, sind in der anorganischen Natur ungewöhnlich, und können in der Regel als quaternäre Verbindungen betrachtet werden. So könnte man in diesem Fall annehmen, dass $S^2O^5 = SO^2+SO^3$, d. h. dass die Unterschwefel-

säure eine Verbindung von Schwefelsäure mit schwefelichter Säure sei, und wirklich zersetzt sich die wässrige Lösung der Unterschwefelsäure beim Concentriren in diese beiden Säuren. Neutralisirt man indessen die Unterschwefelsäure mit Basen, so bilden sich eigenthümliche Salze (nicht Gemenge von schwefelsauren und schweflichtsauren, wie nach Analogie der salpetrichten Säure der Franzosen = NO^4 zu erwarten gewesen wäre), und diese Salze lassen sich nicht wohl als Doppelsalze betrachten, da in denselben die Sättigungscapacität der Säure nicht $\frac{2}{5}$, sondern $\frac{1}{5}$ beträgt. Die Unterschwefelsäure entsteht bei der Einwirkung der schweflichten Säure auf Manganhyperoxyd. Aus $2SO^2$ und MnO^2 wird $MnO+S^2O^5$, d. h. unterschwefelsaures Manganoxydul. Die wässrige Lösung derselben ist eine farblose Flüssigkeit, welche ohne zersetzt zu werden so weit concentrirt werden kann, dass ihr spec. Gew. 1347 beträgt.

Das *Selenoxyd,* wahrscheinlich = SeO, bildet sich, gemengt mit selenichter Säure beim Verbrennen des Selens in atmosphärischer Luft. Es ist gasförmig, etwas im Wasser löslich und scheint ohne merkliche Verwandtschaft zu den Säuren und Basen. Man schreibt diesem Oxyd den eigenthümlichen Rettiggeruch zu, welchen das Selen beim Verbrennen verbreitet.

Eben wie die Zünder des ersten Ranges bilden auch die des zweiten mit dem Wasserstoff gasförmige, dem Wasser analoge, Verbindungen, die daher durch die Formeln HS, HSe und HTe dargestellt werden. Alle drei werden auf analoge Weise bereitet, indem man Schwefel-, Selen- oder Tellureisen mit wässriger Chlorwasserstoffsäure übergiesst, wobei das Chlor mit dem Eisen und der Wasserstoff mit dem Zünder des zweiten Ranges zusammentritt. Aus FeS

und HCl wird FeCl und HS. Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff zeigen in ihren Eigenschaften die grösste Übereinstimmung: sie sind sämmtlich farblos, riechen nach faulen Eiern, lösen sich etwas im Wasser; röthen alsdann Lackmus, und zeichnen sich namentlich dadurch aus, dass sie, in die Lösungen von schweren Metallen geleitet, durch doppelte Wahlverwandtschaft Wasser und ein Schwefel-, Selen- oder Tellurmetall bilden. Der Schwefelwasserstoff ist in dieser Beziehung am genauesten studirt worden, und aus dem Verhalten desselben gegen die Salze der schweren Metalle ist weiter unten das Eintheilungsprincip der letzteren entnommen worden, worauf wir hinsichtlich des Näheren verweisen. — Die s. g. *Schwefelbrunnen* verdanken ihre Eigenschaften dem in ihnen enthaltenen Schwefelwasserstoff.

Die Wasserstoffsäuren der Zünder des zweiten Ranges treten mit dem Ammoniak zu ähnlichen Verbindungen zusammen, wie diejenigen, welche oben Seite 70 bei den Zündern des ersten Ranges angeführt worden sind. Am wichtigsten sind diejenigen Verbindungen, welche der Schwefelwasserstoff eingeht. Vermischt man trocknes Schwefelwasserstoffgas mit seinem doppelten Volumen Ammoniakgas, so vereinigen sich beide zu farblosen Krystallen von *Schwefelammonium* = H^4NS, die sowohl in Wasser, als Weingeist löslich sind. Die wässrige Auflösung erhält man am leichtesten, wenn man Ammoniak-Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, und darauf mit einer eben so grossen Menge Ammoniak-Flüssigkeit vermischt, als zur Absorption des Schwefelwasserstoffgases angewandt worden ist. Es entsteht nämlich zuerst eine den Hydraten der Oxyde analoge Verbindung = H^4NS+HS, die durch Aufnahme von H^3N in $2H^4NS$ übergeht. Beide Verbindungen sind

im frisch bereiteten Zustand farblos, erleiden aber mit der Zeit durch den Sauerstoff der Atmosphäre eine Zersetzung, in Folge deren die Flüssigkeiten eine gelbe Farbe annehmen. Sowohl das Schwefelammonium, als dessen Verbindung mit Schwefelwasserstoff, das s. g. *Schwefelwasserstoff-Ammoniak*, spielen in der analytischen Chemie eine wichtige Rolle, auf welche wir im dreizehnten Kapitel zurückkommen werden.

Der Schwefel verbindet sich noch in einem zweiten Verhältniss mit dem Wasserstoff zu dem s. g. *liquiden Schwefelwasserstoff*, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich durch die Formel HS^5 zu bezeichnen ist. Er bildet sich, wenn eine Auflösung von Fünffachschwefelkalium $= KS^5$ in verdünnte Chlorwasserstoffsäure getröpfelt wird (aus KS^5 und HCl wird KCl und HS^5?), in Form eines gelblichen durchsichtigen, ölartigen Körpers.

Der *Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulphuratum* $= CS^2$, entsteht, wenn Schwefel mit glühenden Kohlen in Berührung tritt, und bildet eine farblose, aber wegen ihres starken Brechungsvermögens irisirende, Flüssigkeit von 1272 spec. Gew. Sie kocht schon bei 42°, und verdunstet schon bei der gewöhnlichen Temperatur mit grosser Kraft; schmeckt scharf, riecht eckelhaft, löst sich nicht im Wasser, wohl aber in jedem Verhältniss im Äther und Alkohol. Der Schwefelkohlenstoff löst Schwefel mit dunkelgelber Farbe auf und setzt ihn beim Verdunsten in Krystallen ab. — Verbindungen des Kohlenstoffs mit den übrigen Zündern des zweiten Ranges sind bisher noch nicht dargestellt.

Die Zünder des zweiten Ranges verbinden sich mit denen des ersten in mehreren Verhältnissen, welche indessen insgesammt keine grosse Beständigkeit be-

sitzen. Die Formeln R^2Z, RZ und RZ^2, in welchen R das Radikal, also einen der drei Zünder des zweiten, Z einen der Zünder des ersten Ranges bezeichnet, scheinen alle vorkommenden Verbindungen zu umfassen. Wir heben unter diesen nur die erste besonders hervor.

Der *Chlorschwefel*, Chloretum sulphuris s. Sulphur chloratum = S^2Cl, und der *Bromschwefel*, Brometum sulphuris s. Sulphur bromatum, bildet sich bei der gewöhnlichen Temperatur, wenn beide Bestandtheile zusammengebracht werden; der *Iodschwefel* hingegen nur dann, wenn das Gemenge aus Schwefel und Iod, da beide unter den gewöhnlichen Umständen starr sind (§ 6), erwärmt wird. Die beiden ersteren sind tropfbarflüssig, von ölartiger Consistenz und rothgelber Farbe, stossen an der Luft weisse Dämpfe aus, und riechen ähnlich, wie die in ihnen enthaltenen Zünder, erinnern aber zugleich an den Geruch des Schwefelwasserstoffs. Der Iodschwefel ist starr, schwarzgrau und auf dem Bruch strahlig.

Das *Chlor-* und *Bromselen* ist der entsprechenden Schwefelverbindung ähnlich; *Iodselen* bis dahin unbekannt. — Das *Chlortellur* entsteht, wenn beide Elemente bei der gewöhnlichen Temperatur auf einander einwirken; ist weiss, durchscheinend und sublimirbar. *Bromtellur?* *Iodtellur* ist rothbraun, im Wasser mit purpurrother Farbe auflöslich und bildet sich direkt, wenn Iod und Tellur bei erhöhter Temperatur auf einander einwirken.

Die Eigenschaften der Verbindungen der Zünder des zweiten Ranges unter sich stehen in der Mitte zwischen den Eigenschaften der isolirten Bestandtheile, und wegen der geringen electrischen Differenz dieser letzteren tragen diese Verbindungen mehr oder weniger das Gepräge eines mechanischen Gemenges.

Da 1 Gewichtstheil Wasserstoff 16 Gewichtstheile Schwefel aufnimmt, um Schwefelwasserstoff (= HS) zu bilden, so müssen 16 Th. Schwefel als ein Äquivalent für 8 Th. Sauerstoff betrachtet werden, und daher *ein* Mischungsgewicht ausmachen. Wollte man nun annehmen, dass 1 At. Schwefel im gasförmigen Zustand, analog den Zündern des ersten Ranges, einen doppelt so grossen Raum, wie 1 At. Sauerstoff, einnimmt, so würde folgen, dass Schwefelgas und Sauerstoffgas ein gleiches specifisches Gewicht besitzen müssten. Folgt man dagegen der Annahme, dass gleiche Atome Sauerstoff und Schwefel gleich grosse Volumina einnehmen, so würde das specifische Gewicht des letzteren doppelt so gross, wie das des ersteren = 2 × 11096 = 22192 sein. Direkte Wägungen (von Dumas) bestätigen keine jener beiden Zahlen, obgleich dieselben ein Resultat geliefert haben, welches zu jenen theoretisch abgeleiteten Zahlen in einer einfachen Beziehung steht (§ 16 und 17). Der Versuch ergab nämlich die Zahl 66540 als das specifische Gewicht des Schwefelgases, welches nahe mit dem sechsfachen specifischen Gewicht des Sauerstoffgases (6 × 11096 = 66576) übereinkommt. Nach der oben erwähnten, von Berzelius und den französischen Chemikern befolgten, Annahme, dass Atome und Volumina einander entsprechen, müsste daher auch das Mischungsgewicht des Schwefels 6 mal so gross sein, als das des Sauerstoffs, also 48 betragen. Da sich aber eine solche Zahl nicht mit den Mischungsgewichten der übrigen Elemente in Einklang bringen lässt (selbst Dumas verwirft die Zahl 48 als Mischungsgewicht des Schwefels), vielmehr Alles darauf hinweist, dass das Mischungsgewicht des Schwefels 16 betragen müsse, so ist man genöthigt anzunehmen,

dass *ein* Atom Schwefel im gasförmigen Zustand nur den dritten Theil des Volumens von *einem* Atom Sauerstoffgas einnehme, und unsere bereits mehrfach ausgesprochene Ansicht, dass zwar eine einfache Beziehung zwischen den Atomen- und Volumenmengen, keineswegs aber Gleichheit beider stattfinde, erhält dadurch eine neue Stütze.

Siebentes Kapitel.

Phosphor, Arsen, Antimon und Osmium.

Während der Phosphor sowohl im Pflanzen- und Mineralreich *), als auch vorzugsweise im Thierreich in den Knochen angetroffen wird, gehören die drei übrigen Halbzünder ausschliesslich dem Mineralreich an, und finden sich hier theils gediegen, theils geschwefelt (als *Realgar* = AsS^2, *Auripigment* = AsS^3 und *Grauspiessglanzerz* = SbS^3) oder oxydirt, theils endlich in zusammengesetzteren Verbindungen, in welchen sie zum Theil die Rolle des Zünders übernehmen, wie z. B. das Arsen im *Arsenikkies* = $FeAs+FeS^2$. Das Osmium ist unter diesen vier Grund-

*) Im Mineralreich vertritt der Phosphor in vielen Fällen das Arsen. Ein auffallendes Beispiel dieser Art liefert der *Pyromorphit* = $3(3PbO+PO^5)+PbCl$, in welchem die Phosphorsäure zum Theil durch Arsensäure (PO^5 durch AsO^5) ersetzt wird, ohne dass dadurch die Krystallform geändert wird. In der That kann diese Vertretung so weit gehen, dass die Phosphorsäure am Ende ganz verdrängt wird, so dass man zu der Formel $3(3PbO+AsO^5)+PbCl$ gelangt, welche die Zusammensetzung des fossilen *arsensauren Bleioxyds* bezeichnet. Das letztere könnte daher als eine blosse Varietät des Pyromorphits betrachtet werden. Eine analoge Zusammensetzung besitzt der *Apatit* = $3(3CaO+PO^5)+CaCl$, in welchem oftmals ein Theil des Chlors durch Fluor ersetzt ist.

stoffen am seltensten, und wir besitzen noch keine vollständige Kenntniss der Eigenschaften desselben. Da es einen Bestandtheil des rohen Platins, in welchem es besonders mit Iridium verbunden ist, ausmacht, und in seinen äusseren Eigenschaften mit den Metallen übereinkommt, so wird es fast allgemein zu den Platinmetallen gerechnet. Die Gründe, welche uns bestimmen, die metallische Natur des Osmiums in Zweifel zu ziehen, sollen weiter unten zusammengestellt werden. — Auch das Arsen wurde früher allgemein zu den Metallen gerechnet, jetzt aber theils wegen seiner anerkannten Analogie mit dem Phosphor, theils aus dem Grunde, weil es die Electricität nicht leitet, und mit dem Wasserstoff eine elastisch-flüssige Verbindung bildet, als ein Nicht-Metall betrachtet. — Die Analogie zwischen dem Antimon und Arsen, welche sowohl in dem mineralogischen Auftreten derselben, indem beide sich fast immer begleiten und wechselseitig für einander vikariiren *), als auch in dem physikalischen und chemischen Charakter beider sich ausspricht, ist neuerdings durch die Entdeckung des Antimonwasserstoffgases vollendet worden, so dass man nicht anstehen darf, das Antimon aus der Gruppe der säurenbildenden Metalle, in welcher es früher immer eine isolirte Stellung einnahm, in die Klasse der Halbzünder zu versetzen.

Der *Phosphor*, den man durch Reduction der möglichst entwässerten Phosphorsäure mittelst Kohle erhält, ist frisch bereitet durchscheinend, später un-

*) So enthält das gediegene Antimon fast immer Arsen, dessen Gehalt bisweilen auf 16 p. C. steigt. In den Rothgültigerzen, dem Nickelantimonglanz und den Fahlerzen fehlt mitunter das Arsen ganz und wird durch das Antimon ersetzt. In allen diesen Fällen erleidet die Krystallform keine Veränderung, so dass Arsen und Antimon *isomorph* sind.

durchsichtig, gelblich, bei der gewöhnlichen Temperatur biegsam wie Wachs, bei 0° und darunter spröde und krystallinisch im Bruch, schmilzt bei 35°, kocht bei 290° und bildet alsdann ein farbloses Gas. Sein spec. Gew. beträgt im starren Zustand 1,75, im gasförmigen 43880, nach direkten Wägungen von Dumas.

Das *Arsen* ist spröde, stahlgrau, metallglänzend, blätterig und krystallisirt in Rhomboedern. Spec. Gew. = 5,70 — 5,75. Es verflüchtigt sich schon vor dem Schmelzen bei 180° und schmilzt bei verstärktem Luftdruck bald über 260°. Das spec. Gew. des Gases ist nach Mitscherlich = 106500.

Das *Antimon* ist spröde, silberweiss, metallglänzend, blätterig und krystallisirt in Rhomboedern. Spec. Gew. = 6,7 — 6,8. Es schmilzt bei 425° und destillirt bei der Weissglühhitze.

Das *Osmium* ist dem Arsen ähnlich, spröde, bläulichgrau, glänzend und von blätteriger Structur. Sein spec. Gew. scheint ungefähr 10,00 zu betragen. Es ist weder schmelzbar, noch flüchtig.

Die constantesten Verbindungen, welche Phosphor, Arsen und Antimon mit dem Sauerstoff, so wie mit den übrigen Zündern des ersten und zweiten Ranges eingehen, entsprechen ihrer Zusammensetzung nach den Formeln RZ^3 und RZ^5, welche beide mit sauren Eigenschaften begabt sind.

Die *Phosphorsäure*, Ac. phosphoricum s. Phosphas = PO^5 bildet sich beim vollständigen Verbrennen des Phosphors in der atmosphärischen Luft oder im Sauerstoffgase. Sie ist eine weisse, dem Spinnengewebe ähnliche Masse, die begierig Wasser anzieht und mit demselben drei verschiedene Hydrate bildet, welche resp. 1, 2 und 3 Atome Wasser enthalten. Sättigt man diese Hydrate mit Basen, so wird nach Graham

das Hydratwasser in einem jeden durch eine äquivalente Menge der Basis verdrängt, so dass drei verschiedene Gruppen von phosphorsauren Salzen entstehen, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. Da die beiden ersten Hydrate in Berührung mit überschüssigem Wasser erst nach längerer Zeit in das dritte Hydrat übergehen *), so muss sich die Phosphorsäure in jedem der drei Hydrate in einer besonderen isomerischen Modifikation (§ 18), von welcher ihre Fähigkeit, eine grössere oder geringere Menge Basis zu sättigen, abzuleiten ist, befinden. Graham unterscheidet diese drei Modifikationen der Phosphorsäure durch besondere Namen; die Säure in

$PO^5 + HO$ heisst *Metaphosphorsäure*,
$PO^5 + 2HO$ „ *Paraphosphorsäure*,
$PO^5 + 3HO$ „ *Phosphorsäure* schlechthin.

Die *Arsensäure*, Ac. arsenicum s. Arsenas $= AsO^5$ erhält man, wenn man die arsenichte Säure ($= AsO^3$) durch Salpetersäure höher oxydirt, in Form einer weissen, undurchsichtigen, unkrystallinischen, zerfliesslichen Masse. Mit dem Wasser bildet sie grosse, sehr leicht zerfliessende Krystalle, die aber schon vor der Glühhitze ihren ganzen Wassergehalt verlieren. Bei stärkerer Hitze zersetzt sie sich in arsenichte Säure und in Sauerstoff. Als Gift übertrifft sie noch die arsenichte Säure.

Die *Antimonsäure*, Ac. stibicum s. Stibias $= SbO^5$ wird auf ähnliche Weise, wie die vorhergehende Säure, mit Hülfe der Salpetersäure aus einer niedrigeren Oxydationsstufe des Antimons erhalten. Sie ist blassgelb, geschmacklos, im Wasser unlöslich, und erleidet beim Erhitzen eine theilweise Reduction. Sie

*) Bei höherer Temperatur indessen erfolgt diese Umwandlung sogleich.

löst sich in Kalilauge, und wird aus dieser durch Säuren als ein weisses Hydrat gefällt.

Die *phosphorichte Säure,* Ac. phosphorosum s. Phosphis = PO^3, bildet sich beim unvollständigen Verbrennen des Phosphors, welches dann eintritt, wenn der letztere im Überschuss zugegen ist. Im Äusseren ist sie der Phosphorsäure ähnlich und ebenfalls flüchtig und dem Wasser verwandt, in dessen Verbindung sie in krystallinischer Gestalt erhalten werden kann. Sie hat grosse Neigung, sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Phosphorsäure zu verwandeln, und reducirt daher die edlen Metalloxyde leicht.

Die *arsenichte Säure,* Ac. arsenosum s. Arsenis = AsO^3, entsteht beim Erhitzen des Arsens an der Luft. Zu Anfang bildet sie ein weisses mehlartiges Pulver, welches sich durch nochmalige Sublimation in eine farblose, durchscheinende, glasartige Masse verwandelt, die nach längerer Zeit undurchsichtig wird. Spec. Gew. = 3,7. Kochendes Wasser löst ungefähr $\frac{1}{10}$ seines Gewichts von dieser Säure, und hält nach dem Erkalten bis auf 15° nur $\frac{2}{100}$ — $\frac{3}{100}$ zurück. Es ist das bekannte Gift, welches im täglichen Leben schlechthin *Arsenik* oder *weisser Arsenik* genannt wird.

Das *Antimonoxyd* = SbO^3, entspricht seiner Zusammensetzung nach den beiden vorhergehenden Säuren, und müsste demnach, da es mit den stärkeren Basen Salze bildet, *antimonichte Säure* heissen. Da man aber früher annahm, dass zwischen der Antimonsäure und dem Antimonoxyd eine selbstständige Oxydationsstufe von der Zusammensetzung SbO^4 läge, der man den Namen antimonichte Säure ertheilte, so wird die Verbindung SbO^3 noch gegenwärtig fast allgemein Antimonoxyd genannt, ungeachtet die s. g.

antimonichte Säure sich als antimonsaures Antimonoxyd ($SbO^3+SbO^5 = 2SbO^4$) zu erkennen gegeben hat, indem sie nach Mitscherlich keine eigenthümlichen Salze bildet, sondern bei der Einwirkung von Säuren und Basen in Antimonsäure und Antimonoxyd zerfällt. Das Antimonoxyd verhält sich gegen stärkere (auch organische) Säuren wie eine schwache Basis. Es bildet sich beim Kochen des fein gepulverten Antimons mit verdünnter Salpetersäure, in Form eines schmutzig weissen, im Wasser unlöslichen, leicht schmelzbaren Pulvers, und beim Erhitzen des Antimons an der Luft, in Form von glänzenden Krystallnadeln, die indessen immer etwas Antimonsäure beigemengt enthalten.

Zu den genannten Oxydationsstufen der Halbzünder kommen noch die nachfolgenden hinzu.

Die *unterphosphorichte Säure,* Ac. subphosphorosum s. Subphosphis = PO. Sie entsteht bei der Behandlung des Phosphors mit den Alkalien, ist im wasserfreien Zustand unbekannt, und zerlegt sich beim Kochen unter Wasserzersetzung in eine höhere Oxydationsstufe des Phosphors und in Phosphorwasserstoffgas.

Das *Phosphoroxyd,* dessen Zusammensetzung nach Leverrier der Formel P^2O entspricht, entsteht, wenn Sauerstoffgas zu Phosphor geleitet wird, der unter Wasser geschmolzen ist. Es bildet eine zinnoberrothe Masse, die sich noch nicht bei der Rothglühhitze entzündet.

Das *Arsensuboxyd* ist ein schwarzes, im Wasser unauflösliches Pulver, welches sich bildet, wenn gepulvertes Arsen dem Einfluss feuchter Luft ausgesetzt wird. Dabei sollen nach v. Bonsdorff 100 Theile Arsen ungefähr 11 Theile Sauerstoff aufnehmen, woraus sich die Formel AsO ergeben würde.

Die Existenz eines *Antimonsuboxyds* ist noch problematisch.

Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons unterscheiden sich dadurch von den Wasserstoffverbindungen der electronegativeren Nicht-Metalle, dass sie nicht, wie diese, dem Wasser, sondern dem Ammoniak analog zusammengesetzt sind, indem sie auf 1 At. des Halbzünders 3 At. Wasserstoff enthalten. Vom Ammoniak aber sind sie wesentlich durch die Verdichtung ihrer Bestandtheile unterschieden, indem 1 Vol. der genannten Halbzünder und 6 Vol. Wasserstoff auf 4 Vol. verdichtet sind. Vgl. die Verdichtung des Ammoniaks S. 54.

Das *Phosphorwasserstoffgas* $= H^3P$, entwickelt sich, wenn Phosphor mit einer concentrirten Lösung eines Alkalis gekocht wird. Die starke basische Eigenschaft des letzteren disponirt einen Theil des Phosphors, sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu oxydiren, um mit dem Alkali ein Salz zu bilden, während ein anderer Theil des Phosphors sich mit dem Wasserstoff des Wassers in dem oben angegebenen Verhältniss verbindet. Aus $3(KO+HO)$ und $4P$ wird $3(KO+PO)$ und H^3P. Das Gas ist farblos, riecht unangenehm nach faulen Fischen und hat die Eigenschaft, sich bei Berührung mit der atmosphärischen Luft zu entzünden, verdankt dieselbe aber wahrscheinlich einer geringen Menge mechanisch beigemengten Phosphors; denn einerseits verliert das Gas diese Eigenschaft, ohne darum eine Zersetzung zu erleiden, wenn es längere Zeit aufbewahrt wird, andererseits erhält man ein Gas von *gleicher* Zusammensetzung, welches sich *nicht* an der Luft entzündet, wenn man wässrige unterphosphorichte oder phosphorichte Säure erhitzt. Beide Säuren verwandeln sich dabei in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff-

gas, indem eine Wasserzersetzung eintritt. Aus 2PO und 3HO wird PO^5 und H^3P, oder aus $4PO^3$ und 3HO wird $3PO^5$ und H^3P. Spec. Gew. nach Dumas $= 12140 = \frac{6 \times 693{,}5 + 45384}{4} = 12386$.

Das *Arsenwasserstoffgas* $= H^3As$, erhält man, jedoch gemengt mit Wasserstoffgas, wenn man eine Legirung aus Zinn und Arsen mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, oder überhaupt wenn irgend eine Oxydationsstufe des Arsens mit Wasserstoff *in statu nascenti* in Berührung kommt. Das Chlor der letzteren tritt an das Zinn, der Wasserstoff an das Arsen. Es ist farblos, riecht eckelhaft, knoblauchartig und scheint das gefährlichste von allen Giften zu sein. Bei $-30°$ wird es tropfbarflüssig. Im gasförmigen Zustand beträgt sein specifisches Gewicht nach direkten Wägungen 26950.

Das *Antimonwasserstoffgas* $= H^3Sb$, erhält man leicht, jedoch mit Wasserstoffgas gemengt, wenn man Antimonoxyd (oder eine andere Oxydationsstufe des Antimons) und Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst; oder ebenfalls durch Auflösung einer Legirung aus gleichen *) Theilen Antimon und Zink in verdünnter Schwefelsäure. Das Gas ist farblos, ohne merklichen Geruch, verbrennt mit intensiv weisser, etwas gelblicher Flamme, und kommt darin mit

*) Da das Antimonwasserstoffgas, wie Lassaigne gezeigt hat, nach der Formel H^3Sb zusammengesetzt ist, so scheint es zweckmässiger, eine Legirung aus 3 Th. Zink und 4 Th. Antimon zu nehmen, um den Überschuss von Wasserstoff zu vermeiden; denn die Ätiologie wird durch die Gleichung Zn^3Sb und $3(SO^3+HO) = 3(ZnO+SO^3)$ und H^3Sb dargestellt, wonach man $3Zn : Sb = 3 \times 32 : 128 = 3 : 4$ erhält. — Es finde hier noch die Bemerkung Raum, dass eine, dem obigen Antimonzink analog zusammengesetzte Silberverbindung $= Ag^3Sb$ in der Natur vorkommt.

dem Arsenwasserstoff überein, dass es durch Glühhitze in seine Bestandtheile zersetzt wird, und sich dann das Antimon an kalte Stellen als metallischer Anflug mit seinem eigenthümlichen Glanze absetzt.

Die Verbindungen der Zünder des ersten und zweiten Ranges mit den Halbzündern bilden sich direkt. Ihre Zusammensetzung entspricht den Oxydationsstufen; wenn gleich die Reihe dieser Zündungsstufen noch nicht vollständig bekannt ist. Wir stellen hier die bekannten Glieder dieser Reihe mit ihren wesentlichsten Eigenschaften kurz zusammen, um auf die analoge Beschaffenheit dieser Verbindungen aufmerksam zu machen.

Phosphorchlorid = PCl^5, ist starr, weiss, flüchtig, an der Luft weisse, stechende Dämpfe ausstossend.

Antimonchlorid = $SbCl^5$, ist eine farblose, stark rauchende, flüchtige, ätzende Flüssigkeit.

Phosphorchlorür = PCl^3, farblos, flüssig, dichter als Wasser, rauchend und ätzend, kocht bei 78°.

Arsenchlorür = $AsCl^3$, farblos, flüssig, rauchend, kocht bei 132°.

Antimonchlorür = $SbCl^3$, farblos, flüchtig, rauchend, ätzend, kocht bei 198°.

Phosphorbromid = PBr^5, krystallinisch, gelb, im geschmolzenen Zustand roth, raucht an der Luft.

Phosphorbromür = PBr^3, gelb, noch bei — 15° flüssig, flüchtig und rauchend.

Arsenbromür — $AsBr^3$, farblose Nadeln, die bei 25° schmelzen, und sich bei 220° verflüchtigen; durch Wasser zersetzbar.

Antimonbromür = $SbBr^3$, fest, farblos, bei 95° schmelzend, bei 270° siedend, durch Wasser zersetzbar.

Phosphoriodid = PI^5, starr, schwarz, schmilzt bei 46°, und zersetzt sich in Berührung mit Wasser in Phosphorsäure und Iodwasserstoff.

Phosphoriodür = PI^3, krystallinisch, dunkelgrau, schmilzt bei 29°, und zersetzt sich in Berührung mit Wasser in phosphorichte Säure und Iodwasserstoff.

Arseniodür = AsI^3, starr, dunkel purpurroth, schmelzbar, flüchtig.

Antimoniodür = SbI^3, starr, dunkelroth, schmelzbar, flüchtig.

Die *Fluoride* der Halbzünder bilden sich theils bei der Destillation des entsprechenden Oxyds mit einem Fluormetall und Schwefelsäure (z. B. aus AsO^3, $3CaF$ und $3SO^3$ wird $3[CaO+SO^3]$ und AsF^3), theils beim Auflösen des Oxyds in Fluorwasserstoffsäure (z. B. aus SbO^3 und $3HF$ wird $3HO$ und SbF^3), theils endlich, wenn der Halbzünder unmittelbar mit gewissen Fluormetallen destillirt wird; so bildet sich z. B. Fluorphosphor bei der Destillation von Fluorblei mit Phosphor. — Sie bilden sämmtlich farblose, flüchtige, ätzende Flüssigkeiten.

Phosphorsubsulphür = P^2S, bildet sich, wenn beide Elemente, im erforderlichen Verhältniss gemengt, in einem verschlossenen Glasrohr eine Zeit lang auf 60° erhitzt werden, in Form einer farblosen, wasserklaren, das Licht stark brechenden Flüssigkeit, welche einige Grade unter Null zu einem Haufwerk von weissen, halbdurchsichtigen Krystallen erstarrt. Die Flüssigkeit raucht an der Luft, und fängt leicht Feuer, wenn sie von einem porösen Körper aufgesogen wird.

Phosphorsulphür = PS, lässt sich auf ähnliche Weise durch Zusammenschmelzen der Elemente darstellen, und bildet eine blassgelbe, das Licht stark brechende, und an der Luft rauchende Flüssigkeit.

Ihr spec. Gew. = 1,80. Sie riecht nach phosphorichter Säure und Chlorschwefel, und erstarrt erst bei — 19° zu kleinen, mit einander verwebten, farblosen Krystallen. Entzündet sich ebenfalls leicht an der Luft.

Phosphorsulphid = PS^6? nach Dupré, bildet sich, wenn 2 Theile Schwefel und 3 Theile Phosphor längere Zeit im Wasserbade erhitzt werden, wobei die Verbindung noch nicht ganz flüssig wird. Nach dem Erkalten erstarrt das Phosphorsulphid zu einer durchsichtigen, hellgelben, krystallinischen Masse von 2,02 spec. Gew. Es raucht nicht an der Luft, leuchtet aber im Dunkeln, und entzündet sich noch nicht bei 100°. Berzelius glaubt dieselbe Verbindung analysirt zu haben, stellt aber für dieselbe die unwahrscheinliche Formel PS^{12} auf *).

Schwefel und Arsen verbinden sich in drei verschiedenen Verhältnissen, welche durch die Formeln AsS^2, AsS^3 und AsS^5 dargestellt werden. Die beiden ersteren kommen in der Natur vor, und heissen in der mineralogischen Sprache *Realgar* und *Auripigment*. Realgar wird im Grossen bereitet durch Sublimation eines Gemenges aus Eisenkies und Arsenikkies; aus $2FeS^2$ und $FeAs+FeS^2$ wird $4FeS$ und AsS^2. Auripigment gewinnt man durch Sublimation eines Gemenges von arsenichter Säure und Schwefel; denn aus $2AsO^3$ und $9S$ wird $3SO^2$ und $2AsS^3$. Dieser Process tritt indessen nie vollständig ein, weil sich immer etwas arsenichte Säure der Einwirkung des Schwefels entzieht, und dem Auripigment beigemengt bleibt. Sie sind beide starr, krystallisirbar, besitzen Fettglanz und lassen sich unverändert subli-

*) S. Dupré: Ann. de chim. et de phys. LXXIII. 495. — Berzelius: Pogg. Ann. LIX. 76.

miren. Das Realgar ist roth, das Auripigment gelb. Das der Arsensäure entsprechende Schwefelarsen erhält man, wenn man Schwefelwasserstoff durch die wässrige Lösung dieser Masse leitet. Aus AsO^5 und $5HS$ wird $5HO$ und AsS^5. Es ist ein gelbes, dem Auripigment ähnliches Pulver. — *Selenarsen* ist leichtflüssig, schwarz, weniger flüchtig, als die einzelnen Bestandtheile. — *Tellurarsen* unbekannt.

Das in der Natur vorkommende, und leicht durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Antimon zu erhaltende *Schwefelantimon* $= SbS^3$, ist stahlgrau, bisweilen bunt angelaufen, metallglänzend, von strahlig-krystallinischem Gefüge, und 4,69 spec. Gew. Es ist leicht schmelzbar und lässt sich bei abgehaltener Luft unverändert sublimiren. — Ein anderes Sulphid von der Zusammensetzung SbS^5 erhält man in pulverförmiger Gestalt durch Zersetzung des entsprechenden Oxyds oder Chlorids mittelst Schwefelwasserstoff. Es ist ziegelroth, und zerfällt bei der Sublimation in Schwefel und das zuerst genannte Schwefelantimon. — Das Selen verbindet sich mit dem Antimon zu einer krystallinischen, metallglänzenden, dem Schwefelantimon analogen Masse. — *Tellurantimon?*

Die Ähnlichkeit des *Osmiums*, seinen physikalischen Eigenschaften nach, mit dem Arsen ist bereits oben nachgewiesen *). Gegen die Annahme, dass

*) Breithaupt (in Erdm. und Schw. S. Journ. IV. 256) stellt das Osmium aus krystallographischen Gründen zu seinen *Markasmetallen* (Arsen, Tellur).

Dumas sagt in seinem *Handbuch der angewandten Chemie*, Bd. III S. 673: „Das Osmium ist eines von den zwitterartigen Metallen, welches auch füglich unter die nichtmetallischen Körper neben dem Arsen gestellt werden kann.“

dasselbe zu den Platinmetallen und somit zu den *edlen* Metallen zu rechnen sei, spricht zunächst schon der Umstand, dass es sich in Glühhitze oxydirt (vergl. § 27). Berzelius unterscheidet fünf verschiedene Oxydationsstufen dieses Grundstoffs, unter welchen indessen mehrere eine quaternäre Zusammensetzung besitzen dürften. Die constanteste und in ihren Eigenschaften am genauesten untersuchte Oxydationsstufe ist:

Die *Osmiumsäure* oder das sog. *Osmiumbioxyd*, welches sich bildet, wenn Osmium in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt wird. Es ist weiss, glänzend, krystallinisch, durchsichtig, sehr flüchtig, von unangenehmem, dem Chlorschwefel ähnlichem, erstickendem Geruch, schmelzbar wie Wachs, langsam aber reichlich löslich im Wasser, schmeckt brennend, und ist giftig, indem es (nach Christison) ähnliche Wirkungen, wie die arsenichte Säure auf den thierischen Organismus ausübt. Sie verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Basen, und die osmiumsauren Alkalien erleiden selbst in der Glühhitze keine Zersetzung. Alle diese Eigenschaften sind denen eines edlen Metalloxyds im höchsten Grade unähnlich, während die meisten derselben mit denen der arsenichten Säure übereinkommen. Nimmt man nun an, dass die Osmiumsäure ähnlich wie die arsenichte Säure zusammengesetzt und durch die Formel OsO^3 darzustellen ist, so folgt aus der Analyse von Berzelius, nach welchem die Osmiumsäure in 100 Theilen aus 75,67 Osmium und 24,33 Sauerstoff besteht, dass das Atomengewicht des Osmiums = 74,8 ist, denn

$$24{,}33 : 75{,}67 = 3 \times 8 : 74{,}8.$$

Hiernach scheint das Mischungsgewicht des Osmiums sehr nahe mit dem des Arsens übereinzustimmen.

Die übrigen Oxyde des Osmiums sind wenig untersucht; die Chlor- und Schwefelverbindungen entsprechen den Oxyden.

Achtes Kapitel.

Bor und Kiesel.

Beide Grundstoffe kommen nur in Verbindung mit Sauerstoff, als Borsäure und Kieselsäure (Kieselerde) in der Natur vor, und zwar theils isolirt, theils mit Basen vereinigt. Die Borsäure findet sich in vulkanischen Gegenden als Hydrat (BO^3+3HO), ferner in Verbindung mit Natron im *Borax* ($NaO+2BO^3+10HO$) (daher auch *Boraxsäure* genannt), und mit Magnesia im *Borazit;* und endlich gemeinschaftlich mit Kieselsäure an Kalk gebunden im *Datolith,* in welchem beide Säuren *isomorphe* Bestandtheile auszumachen scheinen. Die Kieselsäure dagegen ist über die ganze Erdoberfläche verbreitet; sie kommt sehr häufig im isolirten Zustand als *Quarz* (SiO^3) vor, und bildet ausserdem den wesentlichen Bestandtheil der meisten Fossilien, welche in der älteren Mineralogie *Erden* und *Steine* hiessen.

Beide Grundstoffe erhält man auf analoge Weise, indem man Borfluorkalium $= KF+BF^3$, oder Kieselfluorkalium $= 3KF+2SiF^3$, mit Kalium ($= K$) mengt und erhitzt, welches letztere sich in beiden Fällen mit dem Fluor des Fluorbors ($= BF^3$) oder des Fluorkiesels ($= SiF^3$) zu Fluorkalium ($= KF$) verbindet und dadurch die Radikale ausscheidet.

Bor und Kiesel bilden beide dunkelbräunliche, sich ins Grüne ziehende Pulver, die, wenigstens in dieser Gestalt, die Electricität nicht leiten, stark an den Fingern abfärben und beim Ausschluss der Luft in

der Weissglühhitze nur zusammenschrumpfen, ohne zu schmelzen. — Nach dem Glühen werden Bor und Kiesel weder vom kochenden Wasser, noch von wässrigen Alkalien und Säuren angegriffen, jedoch wird das Bor von Salpetersäure und Königswasser, das Silicium aber nur von einem Gemenge aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas aufgelöst.

Beim Zutritte der Luft erhitzt verbrennen beide, das Kiesel jedoch nur, wenn es Wasserstoff enthält, (mit röthlichem Lichte) zu den oben angeführten Säuren, jedoch unvollständig, weil die gebildete Säure eine Decke bildet, die den Rest vor dem weiteren Verbrennen schützt. Beide Säuren sind gleichartig zusammengesetzt, indem sie durch die Formeln BO^3 und SiO^3 dargestellt werden. Andere Oxydationsstufen dieser beiden Grundstoffe sind nicht bekannt.

Die *Borsäure,* Ac. boracicum s. Boras, enthält im krystallisirten Zustand 3 At. Wasser ($=BO^3+3HO$) und bildet dann weisse, durchscheinende Schuppen, die in 20 Theilen kaltem Wasser, auch im Weingeist löslich sind, und diesem letzteren die Eigenschaft ertheilen, mit grüner Farbe zu verbrennen. Dies Hydrat der Borsäure verliert in der Hitze sein Wasser und schmilzt, ohne bei höherer Temperatur zu sublimiren.

Die *Kieselsäure,* Ac. silicicum s. Silicas, kommt als *Bergkrystall* rein und in rhomboedrischen Krystallen in der Natur vor. Sie ist in dieser Form vollkommen durchsichtig, farblos und so hart, dass sie am Stahl Funken giebt. Die künstlich aus ihren Verbindungen ausgeschiedene Kieselsäure bildet ein weisses, farb- und geschmackloses, mattes Pulver, das nach dem Glühen eben so wenig, wie die fossile, vom Wasser oder den Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, aufgelöst wird. Auf trocknem Wege

mit Alkalien behandelt, löst sie sich auf, indem sie mit diesen kieselsaure Salze bildet. Werden diese in Wasser gelöst und durch Zusatz einer stärkeren Säure zersetzt, so bleibt die ausgeschiedene Kieselsäure in der Flüssigkeit aufgelöst. Entfernt man die Flüssigkeit durch Abdampfen, so verliert die Kieselsäure ihre Löslichkeit.

Mit dem Fluor gehen Bor und Kiesel eine gleichartig zusammengesetzte Verbindung, BF^3 und SiF^3 ein, welche beide bei der Destillation von Fluorcalcium (Flussspath) = CaF mit Schwefelsäure, und Bor- oder Kieselsäure entstehen. Die Schwefelsäure disponirt das Calcium, sich mit dem Sauerstoff der Bor- oder Kieselsäure zu verbinden, um mit dem entstandenen Calciumoxyd schwefelsaures Calciumoxyd zu bilden, während das freigewordene Fluor sich mit dem reducirten Radikal der Säure vereinigt. Aus $3CaF, \left.\begin{matrix}B\\Si\end{matrix}\right\}O^3$ und $3SO^3$ wird $3(CaO+SO^3)$ und $\left.\begin{matrix}B\\Si\end{matrix}\right\}F^3$. Beide Gase sind farblos, riechen stechend und erstickend, ähnlich wie die Chlorwasserstoffsäure, löschen brennende Körper aus, und sind sehr löslich im Wasser, wobei sie jedoch beide auf analoge Weise zersetzt werden. Ein Theil des Fluorids wird nämlich so zersetzt, dass das Radikal desselben mit dem Sauerstoff des Wassers die entsprechende Säure, und das Fluor mit dem Wasserstoff Fluorwasserstoff bildet, welcher letztere sich mit dem unzersetzten Theil des Fluorids verbindet. Aus $4BF^3$ und $3HO$ wird $3(BF^3+HF)$ und BO^3; aus $3SiF^3$ und $3HO$ wird $2SiF^3+3HF$ und SiO^3. Es verschwinden die ausgeschiedenen Säuren wiederum, wenn sie mit der überstehenden Flüssigkeit gekocht werden. Das spec. Gew. des Fluorbors verhält sich zu dem des Fluor-

siliciums wie 2 : 3; denn, verglichen mit der atmosphärischen Luft, beträgt das erstere 24000, das letztere 36000.

Wenn Bor oder Kiesel im trocknen Chlorgase erhitzt werden, so bildet sich resp. BCl^3 und $SiCl^3$. Ersteres ist ein farbloses Gas, letzteres eine (wahrscheinlich von einem geringen Chlorüberschuss) gelblich gefärbte Flüssigkeit. Spec. Gew. des Chlorbors = 40000; des Chlorkiesels im gasförmigen Zustand = 60000; beide stehen also ebenfalls in dem Verhältniss 2 : 3. Wasser zersetzt beide in Chlorwasserstoff und die entsprechende Säure.

Verbindungen mit Brom und Iod sind weder beim Bor, noch beim Kiesel dargestellt.

Im Schwefelgase entzünden sich erhitztes Bor und Silicium, und verbrennen mit röthlichem Lichte resp. zu BS^3 und SiS^3, welche beide ein weisses, erdiges Ansehn haben, und durch Wasser eine analoge Zersetzung, wie die Chlorverbindungen erleiden.

Die Verbindungen des Bors und Kiesels mit den Metallen und übrigen Grundstoffen sind theils noch problematisch, theils ganz unbekannt.

Bor und Kiesel stehen auf der Gränze zwischen den Nicht-Metallen und Metallen, und es darf daher nicht befremden, wenn die Wasserstoffverbindungen dieser Grundstoffe fehlen. — Nach den angeführten Verhältnissen gehören diese beiden Grundstoffe zu *einer* Trias, zu welcher noch das dritte Glied fehlt.

Abtheilung II.

Die metallischen Grundstoffe und ihre binären Verbindungen.

Neuntes Kapitel.

Von den Metallen und ihren binären Verbindungen im Allgemeinen.

Aus einer übersichtlichen Darstellung der physikalischen Verhältnisse der Metalle, wie sie in diesem Kapitel gegeben werden soll, wird sich die grosse Verschiedenheit derselben, durch welche es unmöglich wird, wie man früher bei einer unvollständigeren Kenntniss der Metalle zu thun gewohnt war, unter dem Begriff *Metall* eine bestimmte Summe physikalischer Eigenschaften zusammen zu fassen, am deutlichsten herausstellen. Da die Natur der leichten Metalle zum Theil noch gar nicht, zum Theil nur höchst unvollständig bekannt ist, so können diese hier keine allgemeine Berücksichtigung finden.

1. *Krystallisation* und *Textur.* — Obgleich unstreitig die Metalle, wie alle anorganischen Körper, der Krystallisation fähig sind, so kennt man doch verhältnissmässig nur wenige in bestimmter Krystallform, andere zeigen nur ein krystallinisches Gefüge, noch andere selbst von diesem letzteren keine Spur. Die Natur liefert uns Eisen, Wismuth, Kupfer, Sil-

ber, Platin und Gold in Krystallen, welche *sämmtlich* zum *regulären* System gehören, indem sie als Würfel oder Oktaeder auftreten. Auch das Quecksilber krystallisirt in der Kälte in regelmässigen Oktaedern, und dieselbe Form soll auch am Blei und Palladium beobachtet worden sein. Auf künstlichem Wege erhält man ebenfalls Kadmium und Zinn *) in Formen des regulären Systems, und das Titan hat man an mehreren Orten in der Eisenschlacke der Hohöfen krystallisirt in Würfeln gefunden. Diese Übereinstimmung in der Krystallform ist um so bemerkenswerther, als Tellur, Arsen und Antimon, welche früher zu den Metallen gerechnet wurden, in Rhomboedern krystallisiren. Unter den leichten Metallen ist bisher bloss beim Kalium die Krystallform wahrgenommen worden. Bei diesem hat Pleischl an der Oberfläche eines $\frac{1}{2}$ Zoll langen Stückes mittelst der Lupe kleine erhabene Krystalle beobachtet, an denen sich lauter rechte Winkel unterscheiden liessen. „Einige konnten deutlich als *Würfel* erkannt werden."

2. *Hämmerbarkeit* und *Duktilität.* — Auf der An- oder Abwesenheit dieser Eigenschaften beruhte zum Theil die frühere Unterscheidung der *Ganzmetalle* und *Halbmetalle.* Beide Eigenschaften laufen einander nicht ganz parallel, wie aus den nachfolgenden beiden Reihen zu ersehen ist, unter welchen *a.* die Metalle nach dem Grade der Leichtigkeit, mit welcher

*) Frankenheim (Pogg. Ann. XL. 456) hält die Form der Zinn-Dendriten, welche sich aus dem Zinnchlorür durch electropositivere Metalle (namentlich durch Zink) herstellen lassen, für regulär; Miller dagegen (Lond. and Edinb. phil. mag. Ser. III. Vol. XXII. p. 263) will *quadratische* Formen beobachtet haben. Vielleicht tritt das Zinn in beiden Formen auf, und gehört somit zu den dimorphen Grundstoffen. Vgl. S. 57 und 87.

sie durch das Walzwerk gehen, *b.* nach der Leichtigkeit, mit welcher sie sich zu Draht ziehen lassen, geordnet enthält:

a.	*b.*
Gold,	Gold,
Silber,	Silber,
Kupfer,	Platin,
Zinn,	Eisen,
Platin,	Kupfer,
Blei,	Zink,
Zink,	Zinn,
Eisen.	Blei.

Zu den hämmerbaren Metallen gehören ausserdem auch: Palladium, Kadmium und das gefrorne Quecksilber, so wie Kalium, Natrium, und einige diesen nahe stehende leichte Metalle. Die übrigen sind mehr oder weniger spröde.

3. *Dichtigkeit.* — Das specifische Gewicht lässt sich mit Sicherheit nur bei solchen Metallen bestimmen, die in wohlgeflossenen Massen erhalten werden können, und erleidet selbst dann nicht unbeträchtliche Veränderungen, je nachdem man das zu untersuchende Metall im gegossenen oder geschmiedeten Zustand anwendet *). Im letzten Fall zeigt sich die Dichtigkeit meistens vermehrt. Bei solchen Metallen, die in der Hitze nur zusammensintern, und daher im Innern

*) So kann z. B. das specifische Gewicht des Zinks, welches im gegossenen Zustand 6,862 beträgt, durch Walzen und Hämmern bis zu 7,215 vermehrt werden. Wenn umgekehrt Scheerer und Marchand (Journ. für pract. Chem. XXVII. 209) fanden, dass das Wismuth beim Zusammendrücken durch eine hydraulische Presse an Dichtigkeit abnimmt, so kann dies anomale Verhalten nur dadurch erklärt werden, dass das Wismuth beim Zusammendrücken rissig geworden sei

Höhlungen behalten, oder solchen, die nur in pulverförmiger Gestalt dargestellt worden sind, führt die Bestimmung des specifischen Gewichts immer nur zu Resultaten von angenäherter Gültigkeit. Unter den leichten Metallen sind nur Kalium und Natrium in dieser Hinsicht untersucht. Der gegenwärtige Standpunkt der Erfahrung erlaubt demnach keine weitere allgemeine Bemerkung, als dass die Verschiedenheit der specifischen Gewichte der Metalle sehr gross ist, indem das Platin mehr als 21 mal dichter als Wasser ist, während Kalium und Natrium auf dem Wasser schwimmen. Jedenfalls findet eben so wenig eine so einfache Beziehung, wie bei den Gasen (§ 16), zwischen den Mischungsgewichten der Metalle und ihren Dichtigkeiten statt, als sich ein bestimmtes, von der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe abhängiges, Gesetz der Zu- oder Abnahme des specifischen Gewichts nachweisen liesse, wenn gleich im Allgemeinen die specifisch leichteren Metalle am positiven Ende der Spannungsreihe stehen, während die schwersten die Mitte derselben einnehmen.

4. *Schmelzbarkeit* und *Flüchtigkeit.* — Es ist wahrscheinlich, dass alle Metalle bei hinlänglich hoher Temperatur nicht bloss schmelzbar, sondern auch flüchtig sind. Allein hinsichtlich des Temperaturgrades, bei welchem die Metalle schmelzen, findet schon ein so grosser Unterschied statt, dass, während das Quecksilber schon bei — 39° flüssig ist, der Schmelzpunkt des Platins so hoch liegt, dass derselbe nicht einmal eine Schätzung von einiger Wahrscheinlichkeit zulässt. Um so weniger ist man daher im Stande, sich von dem Siedepunkt der meisten Metalle eine Vorstellung zu machen, da die grössere Zahl derselben bei der stärksten Hitze, die wir hervorbringen können, keine Verflüchtigung erleidet. — Die flüch-

tigsten Metalle, deren Destillation in den Laboratorien vorkommt, sind: Quecksilber, Kadmium und Zink, so wie unter den leichten: Kalium und Natrium. Jedoch scheint die Verflüchtigung anderer Metalle, wie z. B. des Wismuths, dadurch erleichtert zu werden, dass man während der Erhitzung einen Gasstrom über sie hinleitet. Hinsichtlich der Schmelzbarkeit bringen wir die Metalle unter folgende Abtheilungen. In den beiden ersten Abtheilungen sind die Metalle so geordnet, dass man aus ihrer Stellung ihre relative Schmelzbarkeit abnehmen kann, indem das weniger leicht schmelzbare Metall dem leichter schmelzbaren folgt.

a. Metalle, die unterhalb der Rothglühhitze schmelzen: Zinn, Wismuth, Blei, Zink, Kadmium.

b. Metalle, die erst vor der Esse schmelzen: Silber, Kupfer, Gold, Kobalt, Eisen, Nickel, Mangan.

*c. Metalle, die nicht vor der Esse, sondern nur vor dem Knallgasgebläse *) schmelzen:* Molybdän, Wolfram, Chrom; Palladium, Rhodium, Iridium, Platin, Titan und Tantal.

5. *Farbe.* — Die meisten Metalle sind weiss oder weissgrau mit einem Stich in's Bläuliche, wie beim Blei, oder in's Gelbliche, wie beim Wismuth; nur Gold, Kupfer und Titan machen eine Ausnahme. Die Farbe der beiden ersten ist bekannt; das Titan ist röthlichgelb. Eine bedeutende Farbenveränderung erleiden die Metalle, wenn sie in Form eines feinen Pulvers dargestellt werden; mehrere werden dabei schwarz, wie z. B. Platin, Quecksilber, die meisten dunkler, so z. B. das Gold braun; und alle nehmen ein mattes erdiges Ansehn an.

---

*) Das Knallgasgebläse erhält man, wenn 1 Vol. Sauerstoff- und 2 Vol. Wasserstoffgas gemengt und entzündet werden.

Darstellung der Zündungsstufen der Metalle im Allgemeinen.

Es ist hier nicht die Absicht, eine vollständige Aufzählung sämmtlicher Methoden, durch welche die Zündungsstufen der Metalle erhalten werden, mitzutheilen; es soll vielmehr nur derjenigen gedacht werden, welche einer allgemeineren Anwendung fähig sind, theils, um bei den einzelnen Metallen Wiederholungen zu vermeiden, und einen leichteren Überblick zu gewähren, theils, weil diese allgemeine Betrachtungsweise zur Begründung der Spannungsreihe ein Wesentliches beiträgt.

1. Oxyde.

Die Bildung der Oxyde, welche die Norm für alle übrigen Zündungsstufen abgeben, lässt sich unter folgende Gesichtspunkte bringen.

1. Sämmtliche Metalle, mit Ausnahme der edlen, sind im Stande, sich unmittelbar mit dem Sauerstoff zu vereinigen. Es bedarf hiezu einer Temperaturerhöhung; denn das s. g. Rosten und Anlaufen der unedlen Metalle gehört nicht hieher, weil dabei die Einwirkung des Sauerstoffs durch die Gegenwart des Wassers und der Kohlensäure der Atmosphäre bedingt wird *). Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass in allen Fällen die Oxydation leichter und lebhafter in reinem Sauerstoffgase, als in der atmosphärischen Luft von Statten geht.

*) „In einer vollkommen trockenen und von Kohlensäure freien Atmosphäre oxydirt sich kein Metall, selbst nicht Kalium und Natrium " v. Bonsdorff in Pogg. Ann. XLI 296. — Es versteht sich von selbst, dass dieser Satz nur für die gewöhnliche Temperatur gilt.

2. Die meisten Metalle sind fähig, das Wasser zu zersetzen, und zwar entweder *mit* oder *ohne* Hülfe eines disponirenden Körpers, einer Säure oder Basis.

a. Die Fähigkeit, ohne disponirende Verwandtschaft einer Säure oder Basis das Wasser zu zersetzen, erstreckt sich nur auf die am meisten electropositiven Metalle. Unter diesen zersetzen wiederum nur die Alkalimetalle das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur, wobei jedoch nicht die disponirende Verwandtschaft des Wassers, welche sich in der Hydratbildung ausspricht, übersehen werden darf. Demnächst folgen die Erdmetalle, welche (nach Thénard) nur bei erhöhter Temperatur, jedoch noch unterhalb der Rothgluth, und endlich die schweren basenbildenden Metalle des ersten Ranges, welche nur bei der Rothgluth den Sauerstoff aus dem Wasser anziehen. In Bezug auf die Erdmetalle ist jedoch zu bemerken, dass, wegen der Seltenheit derselben, noch nicht überall direkte Erfahrungen vorliegen.

b. Alle Metalle, welche das Wasser schon für sich zersetzen, thun dies ebenfalls unter dem Einfluss der disponirenden Verwandtschaft einer Sauerstoff-Säure, welche einerseits hinlänglich electronegativ ist, und andererseits ihren Sauerstoff fest genug gebunden enthält, um nicht selbst eine Zersetzung durch das Metall zu erleiden, Bedingungen, welche vorzugsweise die Schwefelsäure erfüllt. Eine Ausnahme macht hier das Zirkonium, dessen Stellung in der Spannungsreihe überhaupt noch zweifelhaft ist. Dagegen schliesst sich das angränzende Kadmium, und selbst das Zinn, der Abtheilung dieser Metalle an.

c. Die disponirende Verwandtschaft der stärkeren Basen, wie der Alkalien, kann offenbar die Wasserzersetzung nur durch solche Metalle hervorrufen,

deren Oxyde sich acid verhalten. Die disponirende Kraft der Alkalien ist indessen schwächer, als die der Säuren im vorhergehenden Fall, denn die Alkalien stehen in einem geringeren Gegensatz zu den Säuren mit metallischem Radikal, als die stärkeren Säuren der Nicht-Metalle zu den basischen Metalloxyden des unteren Drittheils der Spannungsreihe. Dazu kommt ferner, dass die electronegativen Metalle, wenn sie sich in Säuren von deutlich ausgesprochenem Charakter verwandeln sollen, 3 At. Sauerstoff aufnehmen, also auch 3 At. Wasser zersetzen müssen, während im vorhergehenden Fall die electropositiven Metalle, um kräftige Basen zu bilden, nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen dürfen. Aus diesen Gründen werden die electronegativen Metalle auf nassem Wege nur ausnahmsweise von den Alkalien angegriffen; doch ist z. B. bekannt, dass sich das Zinn in kochender Ätzkalilauge unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Dagegen werden alle säurenbildenden Metalle, mit Ausnahme des Goldes, durch Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien, welche ihr Wasser in der Glühhitze zurückhalten, auf Kosten des in diesem enthaltenen Sauerstoffs mehr oder weniger leicht oxydirt.

3. Die angeführten Oxydationsmittel fanden keine Anwendung bei den basenbildenden Metallen des zweiten Ranges. Für diese Metalle wählt man in der Regel eine Säure, die bei hinlänglicher Electronegativität ihren Sauerstoff nur lose gebunden enthält, und daher sowohl durch ihre Verwandtschaft zu den Basen das Metall zur Aufnahme des Sauerstoffs disponirt, als auch den zur Basenbildung nöthigen Sauerstoff an das Metall abtritt. Unter den häufig vorkommenden Säuren hat die Salpetersäure die verlangten Eigenschaften in hohem Grade, indem sie 5 At. Sauer-

stoff enthält, und von diesen gewöhnlich 3 At. mit Leichtigkeit abtritt. Es bedarf übrigens kaum der Erwähnung, dass man die Salpetersäure auch als Oxydationsmittel aller mehr electropositiven Metalle verwenden kann; nur das Zirkonium widersteht ihrer Einwirkung. Selbst die electronegativen Metalle, mit Ausnahme der edlen, so wie des Titans und Tantals, werden von der Salpetersäure oxydirt, allein wegen ihres eigenen electronegativen Charakters nicht in allen Fällen aufgelöst. Nur Chrom, Molybdän und Vanadium werden zugleich aufgelöst. — Auf trocknem Wege ist das salpetersaure Kali ein wirksames Oxydationsmittel der aciden Metalle, weil hier Säure und Basis gleichzeitig zur Wirksamkeit kommen.

2. *Chloride.*

Die Chloride sind unter den Verbindungen der Metalle mit den Zündern des ersten Ranges am wichtigsten, und geben zugleich die Norm für die Bromide, Iodide und Fluoride.

1. In der direkten Einwirkung auf die Metalle übertrifft das Chlor den Sauerstoff, indem es sich theils schon bei der gewöhnlichen Temperatur, theils bei erhöhter mit den meisten Metallen verbindet. Der Grund dieses scheinbar anomalen Verhaltens liegt in dem Umstand, dass das Chlor weniger, als der Sauerstoff, in seiner elastisch-flüssigen Form zu verharren strebt, und daher überhaupt mehr zu Verbindungen geneigt ist (§ 6). Die Verwandtschaft des Chlors zu den Metallen muss offenbar noch gesteigert werden, wenn man dem Chlor seine Gasform raubt, indem man entweder Chlorgas im Wasser auflöst, oder durch gegenseitige Einwirkung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure eine concentrirte Auflösung von Chlor in salpetrichter Säure, das s. g.

Königswasser *), erzeugt. (Aus 2HCl und NO^5 wird NO^3+Cl^2 und 2HO.) Das Chlorwasser wird seltener angewendet, weil es das Chlor nur in sehr diluirter Form enthält; dahingegen das Königswasser in den meisten Fällen, wo das zu bildende Chlorid nicht unauflöslich ist, oder durch die Einwirkung des gegenwärtigen Wassers zersetzt wird. In ersterer Beziehung machen nur Silber, Quecksilber und Blei, in letzterer z. B. das Zinn eine Ausnahme.

2. Die Bildung der Chloride durch einfache Wahlverwandtschaft zwischen Metall und Chlorwasserstoffsäure ist vollkommen der Oxydbildung durch Wasserzersetzung analog. Diese Zersetzung der wässrigen Chlorwasserstoffsäure tritt daher auch, besonders beim Siedepunkt derselben, bei allen Metallen ein, die oben bei den Oxyden unter 2. *a.* aufgeführt wurden. Die Einwirkung der wässrigen Chlorwasserstoffsäure erstreckt sich auch auf einige der basenbildenden Metalle des zweiten Ranges, wiewohl die Zersetzung hier schwieriger von Statten geht. Alle übrigen Metalle widerstehen dieser Säure ganz. Da die einzelnen Chloride, nach der electrischen Beschaffenheit ihrer Radikale und der Atomenmenge des in ihnen enthaltenen Chlors, in einem, den Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen vollkommen analogen, Gegensatz stehen, so erhellt, dass die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die electropositiven Metalle durch die Gegenwart electronegativer Chloride, auf die electronegativen Metalle durch die Gegenwart electropositiver Chloride unterstützt werden muss. Obgleich diese Folgerung noch nicht vollständig durch die Er-

*) Baudrimont (Compt. rend. XVII. 1171.) betrachtet das Königswasser als eine Salpetersäure, in welcher 2 At Sauerstoff durch 2 At. Chlor ersetzt sind.

fahrung gerechtfertigt ist, so hat sie sich doch für mehrere Fälle (vergl. das siebenzehnte Kapitel) bewährt; die übrigen harren noch des Experiments. — Durch doppelte Wahlverwandtschaft zwischen Chlorwasserstoffsäure und den Metalloxyden wird in den meisten Fällen Wasser und ein entsprechendes Chlorid gebildet, nach der Formel MO^x und $xHCl = xHO$ und MCl^x.

3. Eine dritte, in vielen Fällen anwendbare, Methode besteht darin, dass man das mit Chlor zu verbindende Metall in der Hitze mit Quecksilberchlorid behandelt. Das Quecksilber wird dabei reducirt, und kann, wenn das gebildete Metallchlorid feuerbeständig ist, abdestillirt werden; ist dagegen das Chlorid flüchtiger, als das Quecksilber, so geht es zuerst in die Vorlage über.

Bromide, Iodide und *Fluoride.* — Die Darstellung dieser Verbindungen entspricht der Bildung der Chloride vollkommen. Das Brom steht in seiner Verwandtschaft zu den Metallen dem Chlor wenig nach, zumal da es durch seine tropfbarflüssige Form in der Äusserung seiner Verwandtschaftskräfte unterstützt wird. Es verbindet sich daher auch schon bei der gewöhnlichen Temperatur mit den meisten Metallen unter Feuererscheinung. Nur einige edle Metalle, wie z. B. das Platin, widerstehen seiner Einwirkung; bei mehreren seltener vorkommenden Metallen ist das Verhalten zum Brom noch nicht untersucht. — Ähnliches gilt vom Iod, dessen Einwirkung indessen in den meisten Fällen durch eine gelinde Erhitzung bedingt wird. Bei der Vereinigung des Iods mit den Metallen wird meistens ebenfalls eine beträchtliche Wärme entwickelt, die einen Theil des Iods verflüchtigt. Um dies zu vermeiden, lässt man Iod und Metall unter Wasser auf einander einwirken. — Beim Fluor fällt

die direkte Einwirkung weg, da es nicht in isolirter Form bekannt ist. Die meisten löslichen Fluormetalle werden durch doppelte Wahlverwandtschaft aus den Metalloxyden und Fluorwasserstoffsäure bereitet, die flüchtigen durch Destillation des zerkleinerten Metalls mit feuerbeständigen Fluoriden, z. B. Fluorblei, die unauflöslichen durch doppelte Wahlverwandtschaft aus löslichen Chloriden und Fluorwasserstoff oder anderen löslichen Fluormetallen.

3. *Sulphide.*

Die hier anzuführenden Bildungen finden auch auf die Selenide Anwendung. Die Telluride sind wegen der Seltenheit des Tellurs weniger untersucht; doch scheint ihre Bildung wenigstens im Allgemeinen der Bildung der Sulphide ebenfalls zu entsprechen.

1. Die direkte Vereinigung des Schwefels mit den Metallen durch Zusammenschmelzen beider ist in den meisten Fällen anwendbar. Doch entziehen sich selbst einige electropositive Metalle, wie Mangan und Zink, dieser Einwirkung, weil zu ihrer Verbindung mit dem Schwefel eine so hohe Temperatur erfordert wird, dass der Schwefel bereits früher abdestillirt, ehe diese erreicht ist. Zugleich wird diese Methode dadurch weniger anwendbar, dass sich manche Schwefelmetalle sowohl mit überschüssigem Schwefel, als mit überschüssigem Metall zusammenschmelzen lassen. Unzweckmässig ist sie überdies bei solchen Metallen, die nur mit Schwierigkeit in regulinischer Form erhalten werden, also namentlich bei den leichten Metallen.

2. Die Bildung der Schwefelmetalle auf nassem Wege durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Metallsalze ist nur bei den schweren Metallen anwendbar, und wird näher im dreizehnten Kapitel aus einander gesetzt werden.

3. Die Verbindungen der leichten Metalle mit dem Schwefel erhält man am besten durch Reduktion der schwefelsauren Salze mittelst Kohle bei hoher Temperatur. Letztere verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und der Schwefel verbindet sich mit dem Radikal der Basis. Aus $MO+SO^3$ und 4C wird 4CO und MS.

4. Phosphide.

Diese, so wie die analogen Verbindungen der Metalle mit dem Arsen, erhält man:

1) durch direkte Einwirkung dieser Halbzünder auf die Metalle;
2) durch doppelte Wahlverwandtschaft aus löslichen Metallsalzen oder Chloriden und dem Phosphor- oder Arsenwasserstoffgas;
3) durch Reduktion der phosphorsauren und arsensauren Salze mittelst Kohle oder Wasserstoff.

Die Antimonverbindungen lassen ebenfalls die erste und dritte Methode zu; die zweite scheint von eingeschränkterer Anwendung, indem die meisten Metallsalze der Einwirkung des Antimonwasserstoffgases widerstehen; doch kann das Antimonsilber auf diese Weise gebildet werden. Die bisher wenig studirten Osmiumverbindungen wurden durch unmittelbares Zusammenschmelzen erhalten.

Bor und Kiesel endlich können sich ebenfalls, wenigstens mit mehreren Metallen, jedoch nur im Augenblicke ihres Freiwerdens, verbinden. Um diese Verbindungen zu erhalten, erhitzt man daher die Metalle mit den Sauerstoffsäuren dieser Grundstoffe und Kohle.

Eigenschaften der Zündungsstufen der Metalle im Allgemeinen.

Die *Oxyde* sind unter den gewöhnlichen Umständen starr, und haben überhaupt, mit Ausnahme der electropositivsten, nur geringe Neigung, diese Aggregationsform durch Vermittelung der Wärme oder des Wassers mit einer anderen zu vertauschen. Verflüchtigen lassen sich nur die wasserfreien Oxyde der Alkalimetalle des ersten Ranges, so wie die Molybdänsäure; im Wasser lösen sich ebenfalls nur die Oxyde der Alkalimetalle des ersten und zweiten Ranges, so wie die Chromsäure und Mangansäure; alle übrigen sind unauflöslich oder wenigstens in hohem Grade schwer löslich. Die Schmelzbarkeit der Metalloxyde ist so verschieden, dass es schwer hält, darüber einen allgemeinen Gesichtspunkt aufzustellen; unter den leichten Metalloxyden schmelzen nur Kalium- und Natriumoxyd, und zwar bei der Rothgluth; von den schweren gilt im Allgemeinen, dass sich ihre Schmelzbarkeit nach der ihrer Metalle richtet. Die edlen Metalloxyde kommen hier nicht in Betracht, da sie in der Hitze in ihre Bestandtheile zerfallen.

Die *Chloride* sind ebenfalls unter den gewöhnlichen Umständen zum grössten Theil starr; nur die des Zinns, Titans, so wie das Hyperchlorid des Mangans sind tropfbarflüssig und zugleich in hohem Grade flüchtig. Mit Ausnahme des Chlorsilbers, Quecksilberchlorürs und Chlorbleis sind sie sämmtlich im Wasser löslich. Einige, wie z. B. das Chlorwismuth, erleiden durch das Wasser eine Zersetzung, indem sie mit Hülfe der Bestandtheile des letzteren in eine lösliche und eine unlösliche Verbindung zerfallen. Die erstere ist eine den Hydraten der Oxyde analoge Verbindung von unzersetztem Chlorid mit Chlorwasserstoff, die

letztere ein *Oxychlorid* oder eine Verbindung des Metallchlorids mit einem analog zusammengesetzten Metalloxyd. (Berzelius nennt die ersteren *saure*, die anderen *basische* Chloride, obgleich er durch diese Benennungen mit der Theorie der Haloidsalze in Widerspruch geräth.) Andere Chloride, wie z. B. das Manganhyperchlorid, zerfallen bei der Berührung mit Wasser gänzlich in eine analog zusammengesetzte Oxydationsstufe und Chlorwasserstoffsäure. — Die Chloride sind sämmtlich schmelzbar, und zwar leichter, als die Oxyde. Einige, besonders die der electronegativen unedlen Metalle, sind schon bei niedrigern Temperaturen flüchtig, alle vielleicht in der Weissgluth. Unter den edlen Metallchloriden erleidet nur das Silberchlorid keine Zersetzung.

Die *Bromide* sind den Chloriden hinsichtlich ihres Verhaltens zum Wasser und zur Wärme ähnlich; die flüchtigen sind jedoch weniger flüchtig, als die entsprechenden Chloride.

Die *Iodide* sind ebenfalls in mehrfacher Beziehung den Chloriden und Bromiden ähnlich, unterscheiden sich aber zum Theil durch geringere Flüchtigkeit, zum Theil durch Unauflöslichkeit im Wasser. Zu den unauflöslichen Iodiden gehören die der schweren, basenbildenden Metalle des zweiten Ranges, mit Ausnahme des Kadmiums.

Die *Fluoride* sind fast sämmtlich unauflöslich oder schwerlöslich; durch Verbindung mit Fluorwasserstoffsäure werden mehrere löslich. Einige der Fluoride der säurenbildenden Metalle des ersten Ranges sind leicht flüchtig.

Die *Sulphide* der schweren und der Erdmetalle sind sämmtlich unauflöslich; nur das Schwefelquecksilber ist flüchtig. Ähnlich verhalten sich die *Selenide* und wahrscheinlich auch die *Telluride*.

Die *Phosphormetalle* sind ohne Ausnahme starr, unauflöslich und lassen sich nicht sublimiren. Mehrere derselben, besonders die, welche ein Alkalimetall enthalten, werden durch Wasser in Oxyde und Phosphorwasserstoffgas zerlegt. Die *Arsenmetalle* verhalten sich ganz ähnlich.

Die Verbindungen, welche die Metalle unter sich eingehen, nennt man *Legirungen;* doch unterscheidet man noch von diesen die *Amalgame* oder die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen. Da sich die meisten Metalle in jedem beliebigen Verhältniss zusammenschmelzen lassen, so könnte man die Legirungen überhaupt als blosse mechanische Gemenge betrachten, auf ähnliche Weise, wie sich die meisten tropfbarflüssigen Körper in den verschiedenartigsten Verhältnissen mit einander mischen lassen. Und in der That lässt sich diese Analogie auf die meisten Legirungen anwenden. Da aber solche Legirungen, welchen ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältniss zum Grunde liegt, sich vor anderen durch manche physikalische und chemische Merkmale, namentlich in manchen Fällen durch Neigung zur Krystallisation, auszeichnen: so kann man auch den Metallen gegenseitige chemische Verwandtschaft nicht ganz absprechen, obgleich diese, ganz dem Sinne der Spannungsreihe gemäss, hier weniger deutlich auftritt, und allmälig in mechanische Mengung übergeht. Das Gesagte gilt ganz besonders von den Amalgamen, bei welchen sich in vielen Fällen eine grosse Fähigkeit zum Krystallisiren vorfindet. So kommt z. B. eine Verbindung von Quecksilber und Silber = Hg^2Ag in Rhombendodekaedern krystallisirt in der Natur vor.

Erste Unterabtheilung.

Die leichten Metalle.

Zehntes Kapitel.

Kalium, Natrium und Lithium.

Ein ähnliches Verhältniss, wie zwischen den einzelnen Zündern des ersten Ranges, findet am positiven Pol der Spannungsreihe zwischen den Alkalimetallen des ersten Ranges statt; sie sind Glieder *einer* Trias.

Im Mineralreich kommen diese drei Grundstoffe unter analogen Verhältnissen vor, da sie isomorph sind, und sich daher wechselseitig begleiten und vertreten. Da man das Kalium gewöhnlich aus Vegetabilien, in welchen es als Oxyd in Verbindung mit mehreren organischen und anorganischen Säuren angetroffen wird, gewinnt, so führte das Oxyd des Kaliums früher den Namen des *Pflanzenalkalis.* Dagegen nannte man das Oxyd des Natriums, welches sich häufiger im Mineralreich, und zwar besonders in Verbindung mit Chlor als *Steinsalz,* und als Oxyd in Verbindung mit mehreren Säuren, vorfindet, früher *Mineralalkali.* Das Lithium findet sich nur im Mineralreich, und auch hier nur sparsam, gepaart mit anderen Salzen, namentlich in Verbindung mit Kieselsäure im *Spodumen, Petalit* und *Lepidolit,* mit Phosphorsäure im *Triphylin.*

Als die electropositivsten unter allen Metallen, die, wie die leichten Metalle überhaupt, in der Natur stets in Verbindung mit Zündern auftreten, halten sie

diese Zünder mit grosser Gewalt zurück und lassen sich nur schwierig reduciren. Bis zum Jahr 1808 hielt man die Oxyde des Kaliums und Natriums (das Lithium wurde erst 1818 von Arfwedson entdeckt), die s. g. *Alkalien,* so wie die übrigen damals bekannten leichten Metalle, die s. g. *alkalischen* und *eigentlichen Erden,* für elementare Substanzen, und aus dieser Zeit haben sich die weiter unten zu erwähnenden *einfachen* Namen dieser Oxyde, z. B. Kali für Kaliumoxyd, erhalten. Im genannten Jahr gelang es Davy, mehrere dieser Alkalien mittelst der Volta'schen Säule zu zerlegen, so dass nun auch die übrigen für zusammengesetzt gehalten und später wirklich in metallische Radikale und Sauerstoff zerlegt wurden.

Noch jetzt bedient man sich der Volta'schen Säule in einigen Fällen, um die leichten Metalle in isolirter Form zu erhalten. Beim Kalium und Natrium ist es indessen vortheilhafter, die Oxyde derselben bei hoher Temperatur mittelst Kohle zu reduciren, da die Kohle in diesem Fall den Sauerstoff aufnimmt und in Kohlenoxydgas verwandelt, während die reducirten Alkalimetalle von dem unzersetzten Gemenge der Kohle und des Alkalis, welche beide feuerbeständig sind, abdestilliren und sich wiederum (in der Vorlage) verdichten. Der Process findet seine Erklärung in dem Bestreben der Wärme, elastischflüssige Produkte zu bilden. (Vergl. § 5.) Kleinere Mengen von Kalium oder Natrium können auch auf die Weise gewonnen werden, dass man die Oxydhydrate dieser Metalle bei hoher Temperatur mit metallischem Eisen in Berührung bringt, welches den Sauerstoff aufnimmt, während sich das reducirte Metall verflüchtigt.

Kalium und Natrium sind beide zinnweiss und metallglänzend, überziehen sich aber in Berührung

mit der Luft fast augenblicklich mit einer Oxydschicht, und lassen sich daher nur in zugeschmolzenen Gläsern oder unter *Steinöl,* einem Körper, der nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, zu welchen die Alkalimetalle keine Verwandtschaft haben, besteht, unverändert aufbewahren. Bei der mittleren Temperatur haben sie Wachsconsistenz; bei niederer sind sie spröde und krystallinisch im Bruch. Sie sind specifisch leichter als das Wasser und zersetzen dasselbe mit grosser Gewalt, indem sie den Sauerstoff anziehen und den Wasserstoff frei machen. Beim Kalium ist die durch die chemische Reaction erzeugte Temperatur so hoch, dass der ausgeschiedene Wasserstoff sogleich wieder mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu Wasser verbrennt. Damit dieselbe Erscheinung bei dem weniger differenten Natrium eintrete, muss die Temperatur des Wassers vorher auf 65 — 70° erhöht werden. — Das Lithium ähnelt (nach Bussy) dem Natrium sehr.

Wollte man aus dem Umstand, dass diese Metalle das Wasser auf die angeführte Weise zersetzen, den Schluss ziehen, dass dieselben den Wasserstoff an Electropositivität überträfen, so würde man andererseits zu der entgegengesetzten Folgerung gelangen, wenn man berücksichtigt, dass das Eisen das Kaliumoxyd, und wiederum der Wasserstoff das Eisenoxyd zu reduciren im Stande ist. Die grosse Verwandtschaft der Wärme zum Wasserstoff, die sich in dem Bestreben des letzteren, in elastischflüssiger Form aufzutreten, in vielen Fällen ausspricht, begünstigt auch hier die Zersetzung des Wassers durch das Kalium, welche überdies nicht als ein Fall der *einfachen,* sondern der *disponirenden* Wahlverwandtschaft zu betrachten ist, indem sich aus dem Wasser und Kalium nicht Wasserstoff und Kaliumoxyd, sondern Wasser-

stoff und Kaliumoxyd*hydrat* bildet, so dass die Zersetzung durch die Formeln K und 2HO = H und KO+HO darzustellen ist, wobei die *disponirende* Verwandtschaft des Wassers zum Kaliumoxyd nicht zu den unbedeutenden gehört, wie die Thatsache, dass das Kaliumoxydhydrat selbst in der Weissglühhitze sein Wasser zurückhält, zur Genüge beweist *). — Ein anderes Argument gegen die Electropositivität des Wasserstoffs ist aus der indifferenten Natur des Wassers hergenommen worden. Da nämlich im Allgemeinen die Electropositivität, Basicität, der Oxyde von der Mitte der Spannungsreihe an nach dem positiven Pol hin in fortwährender Zunahme begriffen sei, müsse man erwarten, dass die Verbindung des Sauerstoffs mit dem positiven Pol selbst, dem Wasserstoff, sich als die kräftigste aller Basen verhalte. Nun übernehme zwar das Wasser in den Hydraten der Säuren die Stelle der Basis, entspreche aber der gehegten Erwartung hinsichtlich seiner grossen Electropositivität so wenig, dass es diesen seinen Platz selbst den schwächsten Basen abtrete. Hiergegen ist zu-

*) Dass aber Kaliumoxydhydrat, bei *höherer* Temperatur mit Kalium behandelt, unter Ausscheidung von Wasserstoffgas wasserfreies Kaliumoxyd liefert (aus KO+HO und K wird H und 2KO), begründet durchaus keinen Einwurf, denn hier ist es eben die *Wärme* (vgl. § 9), welche den Wasserstoff in Gasform versetzt. — Überhaupt ist es auffallend, dass man auf Scheingründe dieser Art am positiven Ende der Spannungsreihe so viel Gewicht gelegt hat, während doch das negative Ende derselben zu ganz analogen Argumentationen veranlassen müsste. Warum erklärt man denn nicht das Chlor für electronegativer, als Sauerstoff, da doch Wasserdampf und Chlorgas, durch ein *weissglühendes* Porzellanrohr geleitet, in Chlorwasserstoff- und Sauerstoff*gas* zerfallen? — Dass unter diesen Umständen auch das *Brom* das Wasser zerlegt, hat kürzlich Bourson (Compt. rend. XIII. 1154.) gezeigt.

nächst zu erinnern, dass sich nach einer ähnlichen Argumentation auch am negativen Pol der Spannungsreihe ein ähnlicher scheinbarer Widerspruch nachweisen lässt, in Folge dessen man genöthigt wäre, dem Sauerstoff einen weniger electronegativen Platz, als den Zündern des ersten und zweiten Ranges, anzuweisen; denn hier würde man auf dieselbe Weise berechtigt sein, vom Wasser eine grössere, und zwar *electronegative,* Differenz, als von den sogenannten Wasserstoffsäuren der Zünder, zu erwarten. Das Wasser müsste also einmal electropositiver, als die Alkalien, und zugleich electronegativer, als die erwähnten Wasserstoffsäuren, sein! Diese Widersprüche neutralisiren sich aber gleichsam gegenseitig, wenn man in Erwägung zieht, dass Indifferenz immer nur die Folge der Ausgleichung zweier gleich grossen Gegensätze sein kann, dass umgekehrt aber, wenn die virtuelle Quantität der sich ausgleichenden Gegensätze ungleich ist, immer ein differentes Produkt erzeugt werden muss.

Kommen die Alkalimetalle des ersten Ranges mit Wasser oder feuchter atmosphärischer Luft in Berührung, so nehmen sie gleichzeitig 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser auf. Das letztere halten sie selbst in der Weissgluth, indem sie sich mit demselben verflüchtigen, zurück. Die wasserfreien Oxyde erhält man, wenn man 1 At. des Hydrats mit 1 At. des Alkalimetalls zusammenschmelzt. Das *Kaliumoxyd* oder *Kali, Kalium oxydatum* s. *Kali,* = KO, so wie das *Natriumoxyd* oder *Natron, Natrium oxydatum* s. *Natrum,* = NaO, bilden beide harte, graulichweisse Massen, von muscheligem Bruch; sie schmelzen in der Rothglühhitze, verflüchtigen sich bei höherer Temperatur, und erhitzen sich, wenn sie im gehörigen Verhältniss mit Wasser zusammengebracht werden,

so stark, dass sie in glühenden Fluss gerathen. Das wasserfreie *Lithiumoxyd* oder *Lithon* ist bisher noch nicht dargestellt worden. — Die Hydrate, das s. g. *Ätzkali, Kali causticum* = KO+HO, und *Ätznatron, Natrum causticum* = NaO+HO, so wie das *Lithonhydrat* = LO+HO, bilden meistens derbe, seltener krystallinische, weissliche Massen, schmecken scharf und brennend, und zerstören bei einiger Concentration sogleich die Haut der Zunge, schmelzen in der Rothglühhitze, zerfliessen, mit Ausnahme des letzteren, leicht an der Luft, und sind daher im Wasser leicht, auch im Alkohol, löslich, und ziehen begierig die Kohlensäure der Atmosphäre an. Man bereitet die Hydrate der Alkalien, indem man die kohlensauren Salze derselben mit Kalkhydrat behandelt; aus KO+CO^2 und CaO+HO wird CaO+CO^2 und KO+HO. Vergl. § 9.

Wenn Kalium oder Natrium in einem Überschuss von Sauerstoffgas verbrannt wird, so bilden sich die Hyperoxyde dieser Metalle. Das *Kaliumhyperoxyd* = KO^3 ist gelb, schmilzt in der Glühhitze und nimmt beim Erkalten ein krystallinisches Gefüge an. Das *Natriumhyperoxyd*, obgleich es seinen Eigenschaften nach nahe mit dem vorhergehenden übereinkommt, weicht in der Zusammensetzung ab, indem es durch die Formel Na^2O^3 repräsentirt wird.

Die Alkalimetalle des ersten Ranges verbinden sich in fester Gestalt nur in einem Verhältniss mit den Zündern des ersten Ranges, nach der Formel RZ, welche Verbindungen wegen der Löslichkeit der genannten Zünder im Wasser von diesen noch einige Antheile aufnehmen können, wenn ihre wässrigen Lösungen mit den Zündern zusammengebracht werden. Dieser Überschuss entweicht wiederum beim Abdampfen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich die

Zündungsstufen der Alkalimetalle, nach Analogie der Hydrate der Oxyde, mit den entsprechenden Wasserstoffverbindungen der Zünder vereinigen können, obgleich solche Verbindungen in fester Gestalt nur bei den Fluoriden bekannt sind. — Die Verbindungen der Alkalimetalle des ersten Ranges mit den Zündern des ersten Ranges sind sämmtlich farblos, lösen sich leicht im Wasser, verflüchtigen sich nur schwierig bei sehr hohen Temperaturen, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, und krystallisiren meistens in Würfeln oder regelmässigen Oktaedern. — Die den Hydraten der Oxyde analogen Fluoride, welche Berzelius *saure* Fluoride nennt, wie KF + HF u. s. w., verlieren beim Erhitzen ihren Fluorwasserstoff.

Unter den Verbindungen der Alkalimetalle mit den Zündern des zweiten Ranges führt Berzelius *sieben* verschiedene Schweflungsstufen des Kaliums auf, von welchen jedoch mehrere nicht selbstständig, sondern Verbindungen zweier verschiedenen Sulphide zu sein scheinen. Es hält schwer, über diesen Punkt zu entscheiden, da alle diese Sulphide (nur das erste = KS zeigt sich krystallinisch im Bruche) nicht in Krystallen erhalten werden können, und sich überdies mit Schwefel und mehreren Salzen zu einer wenigstens scheinbar homogenen Masse zusammenschmelzen lassen. Am constantesten scheinen die nachfolgenden zu sein.

Einfachschwefelkalium = KS, dunkelzinnoberroth, krystallinisch im Bruch, an der Luft zerfliesslich. — *Doppeltschwefelkalium* = KS^2, orangefarben, nicht krystallinisch, im Wasser und Alkohol löslich. Es wird erhalten, indem man eine Verbindung von Einfachschwefelkalium mit Schwefelwasserstoff, = KS+HS, in Alkohol löst, dem Einfluss der Atmo-

sphäre aussetzt, welche durch ihren Sauerstoff den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs in Wasser verwandelt, und die Lösung im luftleeren Raum abdampft. — *Dreifachschwefelkalium* erhält man gemengt mit schwefelsaurem Kali, als s. g. *Schwefelleber, Hepar sulphuris,* beim Zusammenschmelzen von Schwefel und kohlensaurem Kali. Aus $4(KO+CO^2)$ und 10S wird $3KS^3$ und $KO+SO^3$ und $4CO^2$. Die 4 At. Kohlensäure werden gasförmig ausgetrieben. Die Schwefelleber ist im geschmolzenen Zustand schwarz und undurchsichtig, erkaltet leberbraun. — *Fünffachschwefelkalium,* auf ähnliche Weise, wie das vorhergehende, unter Anwendung einer grösseren Menge Schwefel erhalten, ist dunkelleberbraun, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und enthält ebenfalls schwefelsaures Kali.

Die Sulphide des Natriums kommen fast in allen Punkten mit denen des Kaliums überein. — Ausser dem *Einfachschwefellithium* kennt man nur noch ein zweites mit doppelter Schwefelmenge, das durch Abdampfen der Auflösung des Hydrothionlithiums $= LS+HS$ in langen Prismen erhalten wird.

Das Verhalten des Selens zum Kalium ist ganz dem des Schwefels analog, und selbst die Eigenschaften der Selenide kommen in den wesentlichsten Punkten mit den Sulphiden überein.

Tellur und Kalium, mit einander erhitzt, verbinden sich unter Feuererscheinung. Ist die Verbindung gesättigt $(= KTe)$, so löst sie sich vollkommen ohne Gasentwickelung mit purpurrother Farbe im Wasser.

Phosphorkalium bildet sich unter Feuererscheinung, wenn beide Elemente im Stickstoffgas, um die Oxydation zu verhüten, erhitzt werden. Es ist chokolatebraun, ohne Metallglanz, und entzündet sich

leicht, oft schon bei der gewöhnlichen Temperatur, an der Luft. — Arsen verbindet sich mit Kalium und Natrium unter Entwickelung von Wärme und Licht zu einer matten, kastanienbraunen Masse. — Eben so das Antimon.

Auch auf die wässrigen Lösungen der Alkalien wirken die Zünder und Halbzünder ein; die letzteren, indem sie gleichzeitig das Wasser zersetzen und mit den Bestandtheilen desselben Verbindungen eingehen. S. oben S. 104 das Phosphorwasserstoffgas.

Eilftes Kapitel.

Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium.

Das Mineralreich liefert uns diese Elemente nur im oxydirten und zugleich gesäuerten Zustand, und zwar besonders als kohlensaure und schwefelsaure Salze. (*Schwerspath* = $BaO+SO^3$, *Cölestin* = $SrO+SO^3$, *Anhydrit* = $CaO+SO^3$, *Gyps* = $CaO+SO^3+2HO$, *Bittersalz* = $MgO+SO^3+7HO$, *Witherit* = $BaO+CO^2$, *Strontianit* = $SrO+CO^2$, *Kalkspath* und *Arragonit* = $CaO+CO^2$, *Magnesit* = $MgO+CO^2$; ausserdem mehrere schwefel- und kohlensaure Doppel- und Tripelsalze, namentlich *Dolomit* = $CaO+CO^2$, $+MgO+CO^2$.)

Baryum, Strontium und Calcium machen eine Trias aus; das Magnesium bildet den Übergang zu den Erdmetallen.

Es ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, diese vier Grundstoffe in isolirter Form zu erhalten. Es gelingt dies jedoch durch Zersetzung der Oxyde mittelst der Volta'schen Säule, oder des Kaliums. Die drei ersteren sind dem Silber an Farbe ähnlich, oxydiren sich an der Luft bei der gewöhnlichen Tem-

peratur ohne Entwickelung von Wärme und Licht, bei höherer verbrennen sie mit intensivem Glanze, und zersetzen das Wasser schon bei der gewöhnlichen Temperatur. Auch das Magnesium ist silberweiss, verändert sich aber an der Luft nicht, und zersetzt das Wasser nur bei Gegenwart von Säuren. Bei hoher Temperatur verbrennt es ebenfalls mit starkem Glanze.

Die Oxyde dieser Metalle, die s. g. *alkalischen Erden*, den *Baryt* = BaO, *Strontian* = SrO, *Kalk* = CaO und die *Magnesia* = MgO, kann man durch Glühen der fossilen kohlensauren Verbindungen, wobei die Kohlensäure in gasförmiger Gestalt entweicht, erhalten. (Brennen des Kalks.) Sie enthalten sämmtlich 1 At. Sauerstoff auf 1 At. des Radikals, sind weiss von Farbe, im Wasser löslich, und zwar nach dem Grade ihrer Electropositivität leichter löslich (§ 25), bilden mit 1 At. Wasser unter starker Erhitzung Hydrate (Löschen des Kalks), und ziehen aus der Luft Kohlensäure an. Sie sind in hohem Grade unschmelzbar und feuerbeständig. — Ausser dem Oxyd kommt bei den drei ersteren noch ein Hyperoxyd vor. Das *Baryumhyperoxyd* = BaO^2 entsteht, wenn über glühenden, wasserfreien Baryt Sauerstoffgas geleitet wird. Es bildet ein graues Pulver, und dient zur Darstellung des S. 46 angeführten Wasserstoffhyperoxyds.

Die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle mit den Zündern des ersten Ranges sind den Oxyden analog zusammengesetzt. Sie sind sämmtlich farblos, in Verbindung mit Wasser krystallisirbar, und, mit Ausnahme der Fluoride, im Wasser leicht löslich. Sie werden dargestellt durch doppelte Wahlverwandtschaft aus dem Oxyd oder Sulphid und der Wasserstoffverbindung des Zünders. *Chlorbaryum* = BaCl+2HO,

gerade rhombische Säulen, schwer löslich in Weingeist. *Chlorstrontium* = SrCl+6HO, lange sechsseitige Nadeln, leicht löslich in Weingeist, und dessen Flamme roth färbend. *Chlorcalcium* = CaCl+6HO, gestreifte sechsseitige Säulen, sehr zerfliesslich, leicht löslich in Weingeist. Das wasserfreie Chlorcalcium, eine weisse, amorphe Masse, dient in der Chemie häufig zum Trocknen der Gase.

Die niedrigsten Schwefelverbindungen der Alkalimetalle des zweiten Ranges bestehen ebenfalls aus 1 At. Radikal und 1 At. Schwefel. Sie sind farblos, mehr oder weniger leicht im Wasser löslich und zum Theil krystallisirbar, und nehmen beim Zusammenschmelzen mit Schwefel diesen in mehrfachen Verhältnissen auf, unter welchen das höchste, eben wie bei den Alkalimetallen des ersten Ranges, das Fünffache des ersten beträgt. Da unter den Verbindungen der Alkalimetalle des zweiten Ranges die schwefelsauren Salze am häufigsten in der Natur vorkommen, so stellt man aus diesen die Sulphide durch Glühen mit Kohle dar: aus MO+SO^3 und 4C wird 4CO und MS. Behandelt man das nach dem Glühen zurückbleibende Sulphid mit Wasser, so erleidet es mehr oder weniger vollständig eine Zersetzung, in Folge deren ein Theil des Metalls sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt, während der Wasserstoff des letzteren sich mit dem vom Sauerstoff verdrängten Schwefel vereinigt, und als Schwefelwasserstoff mit dem unzersetzten Schwefelmetall in Verbindung tritt: aus 2MS und HO wird MO und MS+HS. Ausserdem wird der in Rede stehende Process noch dadurch verwickelter, dass sich beim Glühen des schwefelsauren Salzes mit Kohle (namentlich dann, wenn die Hitze nicht den gehörigen Grad erreichte,) ein Theil der Basis der Einwirkung der Kohle entzieht,

während die Schwefelsäure vollständig reducirt wird, also eine höhere Schwefelungsstufe des Metalls gebildet werden muss; z. B. aus $3(MO+SO^3)$ und 10C wird $10CO$, $2BaO$ und BS^3. — Beim Glühen der alkalischen Erden mit Schwefel (ein Verfahren, das zur Darstellung der officinellen *Kalkschwefelleber, Calcaria sulphurata,* benutzt wird) bildet sich neben dem Schwefelmetall immer ein schwefelsaures Salz; z. B. aus $4CaO$ und $4S$ wird $3CaS, +CaO+SO^3$.

Mit den alkalischen Erdmetallen hört die Zerlegung der Oxyde mit Schwefel in Schwefelmetalle und in Salze, in denen ein Theil der unzersetzten Basis mit Schwefelsäure oder unterschweflichter Säure verbunden ist, auf.

Wenn Phosphor und eine der wasserfreien alkalischen Erden bei erhöhter Temperatur auf einander einwirken, so bildet sich nebst phosphorsaurem Salz auch eine Verbindung von Phosphor mit dem Radikal der angewandten alkalischen Erde. Phosphorbaryum und Phosphorcalcium sind braun von Farbe und entwickeln in Berührung mit Wasser Phosphorwasserstoffgas.

Weitere Verbindungen der Alkalimetalle des zweiten Ranges sind nicht bekannt.

Zwölftes Kapitel.

Beryllium, Alumium, Zirkonium, Thorium, Cerium, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium, Terbium und Uran.

Die Familie der Erdmetalle ist durch die neuesten Entdeckungen Mosander's, welcher im Cerium das Lanthan und Didym, im Yttrium das Erbium und Terbium aufgefunden hat, so wie durch Peligot's Darstellung des wahren Urans, das mit allen Eigenschaften

eines *leichten* Metalls auftritt, so sehr übervölkert worden, dass an eine weitere Unterabtheilung dieser Gruppe gedacht werden müsste, wenn nicht eben durch diese neuen Arbeiten der Beweis geliefert worden wäre, wie wenig unsere Kenntniss dieser, grösstentheils sehr seltenen, Metalle und ihrer Verbindungen auf Zuverlässigkeit und Vollständigkeit Anspruch hat. So lange daher diese Lücken nicht ausgefüllt sind, ist überhaupt auf eine genauere Gruppirung dieser Metalle zu verzichten.

Mit Ausnahme des Alumiums gehören die Erdmetalle zu den am wenigsten verbreiteten Bestandtheilen des Erdkörpers. Wegen ihrer grossen Electropositivität finden sie sich eben so wenig, wie die Alkalimetalle, in isolirter Form, sondern meistens als Oxyde und in Verbindung mit Säuren, namentlich mit Kieselsäure.

Unter den zahlreichen, aber zum Theil sehr seltenen Fossilien, in welchen die Erdmetalle vorkommen, können hier nur die wichtigsten aufgeführt werden. Die fossilen Verbindungen des Berylliums und Zirkoniums, so wie einige des Alumiums, welche sich durch grosse Härte auszeichnen, gehören zu den Edelsteinen. So bildet das reine Alumiumoxyd den *Korund* $= Al^2O^3$, dessen rothe Varietäten *Rubin*, dessen blaue Varietäten *Saphir* heissen; die Verbindung desselben mit Magnesia (und Eisenoxydul) den *Spinell* $(= MgO, FeO) + Al^2O^3$; mit Fluor und Kieselsäure den *Topas* $= 3Al^2F^3 + 2SiF^3 + 6(3Al^2O^3 + 2SiO^3)$? Das Alumiumoxyd bildet mit Wasser zwei Hydrate: den *Diaspor* $= Al^2O^3 + HO$, und *Gibbsit* $= Al^2O^3 + 3HO$, die wegen ihrer Analogie mit den Hydraten des Eisenoxyds von Interesse sind. Ausser diesen seltneren Verbindungen des Alumiums kommen sehr häufig Doppelsalze von kieselsaurem Alumiumoxyd mit kiesel-

sauren Alkalien in der Natur vor, unter welchen wiederum der *Feldspath* = $KO+SiO^3+Al^2O^3+3SiO^3$, ein wesentlicher Gemengtheil sehr vieler abnormer Felsarten, am weitesten verbreitet ist. Durch Zersetzung des Feldspaths (und einiger diesem nahestehenden Mineralien) ist wiederum der *Thon* = $3Al^2O^3+4SiO^3$, ein wesentlicher Bestandtheil der Dammerde, und ein ganz vorzüglich ausgedehntes Glied der jüngeren geschichteten Gebirgsarten, entstanden; denn $3(KO+SiO^3,+Al^2O^3+3SiO^3) = 3Al^2O^3+4SiO^3$ und $3KO+8SiO^3$ *). Setzt man in der Formel des Feldspaths für das Zeichen Si das Zeichen S, so erhält man die Formel des wasserfreien *Alauns*, welcher im krystallisirten Zustand 24 At. Wasser enthält, also $= KO+SO^3,+Al^2O^3+3SO^3+24HO$ ist, und gewöhnlich zur Darstellung des Alumiums und dessen Verbindungen benutzt wird. — Das Beryllium findet sich als kieselsaures Salz im *Phenakit* = $Be^2O^3+2SiO^3$, ferner im *Chrysoberyll* = $Be^2O^3+3Al^2O^3$, besonders

*) Die mitgetheilte Erklärung der Entstehung des Thons ist zuerst von Forchhammer (Pogg. Ann. XXXV. 339.) aufgestellt worden. Neuerdings sind Brongniart und Malaguti (Pogg. Ann. LX. 89.) zu einem ähnlichen Resultat gelangt, nur nehmen sie an: der Feldspath verändere sich zunächst in $Al^2O^3+SiO^3$ (wirklichen Thon) und $KO+3SiO^3$. Kieselsaures Kali, dessen Zusammensetzung der letzteren Formel entspreche, sei indessen nicht auflöslich in Wasser, werde es aber, sobald es sich durch Austreten von Kieselsäure in $3KO+8SiO^3[=3(KO+3SiO^3)-SiO^3]$ verwandle. Letzteres werde, in Übereinstimmung mit Forchhammer's Erfahrungen, durch Wasser fortgeführt, während die ausgetretene Kieselsäure gemengt mit dem Thon $= 3(Al^2O^3+SiO^3)$ & SiO^3 zurückbleibe. — Brongniart und Malaguti gelangen also am Ende zu derselben Formel für den Thon, wie Forchhammer, nur dass nach ihnen ein Viertel der Kieselsäure dem Thon *mechanisch* beigemengt ist, und durch Auskochen mit Kalilauge entfernt werden kann.

aber im *Beryll* = $Be^2O^3+2SiO^3$, $+Al^2O^3+2SiO^3$, dessen grüngefärbte, durchsichtige Varietät *Smaragd* heisst. — Das Zirkonium kommt am häufigsten im *Zirkon* = $Zr^2O^3+SiO^3$ vor, dessen rothgefärbte Varietät unter dem Namen *Hyazinth* bekannt ist; ferner im *Eudialyt*, einem sehr zusammengesetzten Fossil u. s. w. — Das Thorium wurde zuerst von Berzelius im *Thorit*, der im Wesentlichen aus $3ThO+SiO^3+3HO$ zu bestehen scheint, entdeckt, und später nur noch in zwei anderen Mineralien, im *Pyrochlor* und *Monazit* aufgefunden, deren complicirte Zusammensetzung die Aufstellung einer Formel bisher nicht zulässt. — Cerium, Lanthan und Didym treten als Begleiter in der Natur auf, und finden sich daher gemeinschaftlich in mehreren seltenen Mineralien, unter welchen wir nur den *Cerit* und *Allanit*, als das gewöhnliche Material zur Darstellung dieser Grundstoffe und ihrer Verbindungen, hervorheben. Weil die analytische Chemie noch kein scharfes Trennungsmittel für die genannten drei Metalle besitzt, auch die Mischungsgewichte derselben noch nicht mit Sicherheit festgestellt sind: so können für die ceriumhaltigen Mineralien noch keine zuverlässigen Formeln aufgestellt werden. Ein Gleiches gilt von denjenigen Mineralien, in welchen Yttrium, Erbium und Terbium, ebenfalls, wie es scheint, als unzertrennliche Gefährten, vorkommen. Als Darstellungs-Material sind hier besonders der *Gadolinit* und *Yttrotantalit* zu nennen. — Das Uran endlich kommt am häufigsten im *Uranpecherz* vor, welches im Wesentlichen aus $UO+U^2O^3$ besteht; ferner im *Uranglimmer* = $3(CaO,CuO)+PO^5,+2(3U^2O^3+PO^5)+24HO$, u. s. w.

Die Darstellung der Erdmetalle gelingt am besten durch Zersetzung ihrer Chloride mittelst Kalium oder

Natrium; aus MCl^x und xK wird xKCl und M. Das gebildete Chlorkalium kann mit Wasser ausgezogen werden. Da es schwer hält, das richtige stöchiometrische Verhältniss zwischen dem Chlorid und dem Kalium zu treffen, so ist es am zweckmässigsten, ersteres im Überschuss anzuwenden, weil sich im entgegengesetzten Fall eine Legirung von Kalium mit dem Erdmetall bilden würde. Der Überschuss des Chlorids kann durch Wasser entfernt werden, da alle Erdmetalle mit dem Chlor lösliche Verbindungen bilden.

Beryllium, Alumium, Thorium, Cerium, Lanthan und das mit Erbium und Terbium gemengte Yttrium bilden sämmtlich dunkelgraue Pulver, welche unter dem Polirstahl Eisenglanz annehmen, die Electricität nicht leiten, und sehr schwer schmelzbar zu sein scheinen. — Cerium und Lanthan zersetzen kaltes Wasser langsam, siedendes unter rascher Entwickelung von Wasserstoffgas; siedendes Wasser wird ebenfalls langsam vom Alumium zersetzt, nicht aber vom Beryllium, Thorium und Yttrium.

Das Zirkonium, durch Kalium aus dem Fluorzirkonium gewonnen, ist ein schwarzes Pulver, nimmt unter dem Polirstahl Eisenglanz an, verbrennt vor der Rothgluth, ist ohne Wirkung auf das Wasser, wird auf nassem Wege von den Säuren und Alkalien in der Kälte gar nicht, in der Siedhitze nur unbedeutend aufgelöst, leicht dagegen von Fluorwasserstoffsäure oder beim Zusammenschmelzen mit Kalk- oder Natronhydrat. Diese Eigenschaften des Zirkoniums stimmen so nahe mit denen des Bors und Kiesels überein, dass man geneigt sein könnte, das Zirkonium zu den Halbzündern hinaufzurücken, wenn andererseits auch die Zirkonerde (Zirkoniumoxyd) den sauren Charakter der Bor- und Kieselsäure besässe. —

Das Uran bildet silberglänzende Blättchen und Fäden, welche etwas duktil zu sein scheinen. In Berührung mit kaltem Wasser erleidet es keine Veränderung; von verdünnten Säuren wird es leicht aufgelöst. — Die übrigen Erdmetalle sind bis jetzt nicht dargestellt worden.

Obgleich diese Eigenschaften der Erdmetalle im Allgemeinen eine grosse Übereinstimmung zeigen, und von solcher Beschaffenheit sind, dass sie die Stellung dieser Elemente in der Mitte zwischen den Alkalimetallen und den electropositiven schweren Metallen rechtfertigen, so sind sie doch wenig dazu geschickt, die relative Stellung der Erdmetalle unter einander zu bestimmen. Der Grund dieser mangelnden Vergleichbarkeit liegt ohne Zweifel darin, dass man diese Grundstoffe nur in pulverförmiger Gestalt kennt, eine solche Form aber nach dem verschiedenen Grade ihrer Dichtigkeit, wie aus dem Verhalten anderer pulverförmiger Substanzen bekannt ist, einen merklichen Einfluss auf den chemischen Process ausübt. Nach der graduellen Leichtigkeit, mit welcher die Oxydation der einzelnen Erdmetalle von Statten geht, zu schliessen, wären Cerium und Lanthan am electropositivsten, und selbst noch electropositiver, als das Magnesium. Dessenungeachtet darf dem Cerium dieser Platz in der Spannungsreihe nicht eingeräumt werden, theils weil die Eigenschaften der Verbindungen des Ceriums einer solchen Stellung nicht entsprechen, theils weil das Cerium, auf einem anderen, als dem oben angedeuteten, Wege reducirt, selbst von verdünnten Säuren nicht angegriffen wird. Da das Uran, Yttrium und Cerium *) unter den Erd-

*) Berzelius und Andere rechnen das Cerium und Uran zu den schweren Metallen.

metallen sich am meisten den schweren Metallen annähern, und das Thorium mit den beiden letzteren eine Trias zu bilden scheint, so dürfte die Stellung dieser drei Erdmetalle gerechtfertigt sein. Der Platz des Zirkoniums ist am unsichersten; es wurde schon oben darauf hingedeutet *). Alumium und Beryllium sind einander sehr ähnlich, doch scheint das Beryllium das electropositivere zu sein, da die Beryllerde (Berylliumoxyd) eine grössere Verwandtschaft zu den Säuren hat, als die Thonerde (Alumiumoxyd).

Bis zur neuesten Zeit sind die Ansichten der Chemiker über den electrochemischen Charakter der Erdmetalle sehr abweichend gewesen, und Geiger **) hat sogar die Gruppe der Erdmetalle ganz aufgehoben, indem derselbe Zirkonium, Alumium, Beryllium und Thorium nach dem Kiesel zu den Nicht-Metallen, das Yttrium und Cerium aber zu den schweren Metallen stellt. Die angeführten Eigenschaften der Erdmetalle (das Zirkonium allein möchte eine Ausnahme machen) verbürgen aber den electropositiven Charakter derselben zu sicher, als dass jene Annahme Beifall verdienen könnte, und nur der Umstand, dass der schwache basische Charakter einiger Erden (Erdmetalloxyde) beim ersten Anblick in keinem Verhältniss zu stehen scheint zu dem Grade der Electropositivität ihrer Radikale, giebt einen scheinbaren Grund

*) Vom Lanthanoxyd sagt Herrmann (Journ. für pr. Chem. XXX. 201): „Aus diesen Reactionen und dem sonstigen Verhalten des Lanthanoxyds und seiner Salze ergiebt sich, dass dasselbe auf der Gränze stehe zwischen den Erden und Metalloxyden. Am nächsten kommt es der Yttererde. Es bildet den Übergang zwischen dieser und dem Ceroxydul. Man könnte das Lanthanoxyd ganz mit demselben Recht, wie die Yttererde, Lanthanerde nennen."

**) Handbuch der Pharmacie. Th. I. 1833.

für jene Umstellung ab. Nach der Spannungsreihe sollte man nämlich erwarten, dass z. B. das Oxyd des Alumiums und Berylliums hinsichtlich des Grades seiner basischen Differenz die Oxyde der schweren basenbildenden Metalle des ersten Ranges übertreffen, dagegen nur den alkalischen Erden nachstehen müsste. Vergleicht man in dieser Hinsicht die Thonerde und Beryllerde mit den Oxydulen des Eisens, Mangans, Kobalts und Nickels, so findet man, dass diese Oxyde der schweren Metalle, weit vollständiger, als jene Erden, die Säuren neutralisiren und binden, und dass die Salze jener schweren Metalloxyde sehr leicht krystallisirbar sind, während die Salze der Erden im Allgemeinen, wenn sie löslich sind, beim Abdampfen ihrer Lösungen gummiartig eintrocknen, oder, wenn unauflöslich, unkrystallinische Pulver bilden. Nach diesen Thatsachen sind die genannten Erden unbezweifelt schwächere Basen, als jene schweren Metalloxyde; dessenungeachtet würde man aber einen Fehlschluss thun, wollte man aus diesem Umstand folgern, dass die Erdmetalle weniger electropositiv sein müssten, als die schweren basenbildenden Metalle des ersten Ranges, und zwar aus folgendem Grunde. Die Thonerde und Beryllerde enthalten auf 2 At. des Radikals 3 At. Sauerstoff, werden also resp. durch die Formeln Al^2O^3 und Be^2O^3 dargestellt, während die genannten Metalloxyde aus 1 At. Radikal und 1 At. Sauerstoff bestehen. Man muss demnach die in Rede stehende geringere basische Kraft der Erden dem grösseren Sauerstoffgehalt zuschreiben, und eine weitere Vergleichung der Thon- und Beryllerde mit den analog zusammengesetzten Oxyden des Eisens, Mangans, Kobalts und Nickels hebt jeden Zweifel; denn wenigstens kommen beide Erden an basischer Stärke dem Eisen- und Manganoxyd gleich,

übertreffen aber in dieser Hinsicht das Kobalt- und Nickeloxyd, welche so geringe basische Eigenschaften besitzen, dass sie früher Hyperoxyde genannt wurden.

Beim Beryllium, Zirkonium und Alumium ist keine Oxydationsstufe bekannt, welche dem Oxydul des Eisens u. s. w. entspräche, und eben dieser Umstand scheint für die grössere Electropositivität des Alumiums u. s. w. zu sprechen. Es ist nämlich nicht unwahrscheinlich, dass alle Oxyde, deren Zusammensetzung der Formel R^2O^3 entspricht, als quaternäre Verbindungen $= RO+RO^2$ zu betrachten sind *). Unter dieser Voraussetzung wäre die Oxydation des RO in R^2O^3, welche auch bei den schweren basenbildenden Metallen, namentlich beim Mangan und Eisen, mit grosser Leichtigkeit von Statten geht, gleichsam eine *Selbstsäuerung*, deren Erfolg einmal von der basischen Stärke des RO, und zweitens von der aciden Qualität des RO^2 abhängt; wozu wiederum ein mittlerer Grad von Electropositivität des Radikals erfordert wird; denn, ist R zu *sehr* electropositiv, so verhält sich RO^2 noch nicht acid genug, wie z. B. bei den Hyperoxyden der alkalischen Erdmetalle, ist es auf der anderen Seite zu *wenig* electropositiv, so ist auch RO eine zu schwache Basis, um sich zum Akt der Selbstsäuerung zu bestimmen. Die Thorerde und Yttererde enthalten auf 1 At. Radikal nur 1 At. Sauerstoff und sind daher auch kräftigere Basen. Vom Uran und Cerium existiren zwei verschiedene Oxy-

*) Da isomorphe Körper eine gleichartige Zusammensetzung voraussetzen, und nach G. Rose (Pogg. Ann. IX. 286.) *Ilmenit*, titansaures Eisenoxydul ($= FeO+TiO^2$), und Eisenoxyd einander isomorph sind, so müsste auch aus diesem Grunde das letzte durch die Formel $FeO+FeO^2$ repräsentirt werden.

dationstufen, welche den Formeln MO und M^2O^3 entsprechen.

Die *Beryllerde* = Be^2O^3, *Thonerde* = Al^2O^3 und *Zirkonerde* = Zr^2O^3 sind im reinen Zustand weisse, lockere, im Wasser unauflösliche und daher geschmacklose Pulver, die vor der Esse weder schmelzen noch zusammensintern (die Thonerde schmilzt vor dem Sauerstoffgebläse zu einer farblosen Kugel), sich nach dem Glühen schwer, vorher leicht in Säuren auflösen, und mit Wasser weisse, voluminöse, gallertartige Hydrate bilden. Die beiden ersten lösen sich auch in den fixen ätzenden Alkalien, indem sie sich gegen diese wie eine schwache Säure verhalten. Die Beryllerde löst sich zum Unterschiede von der Thonerde auch im kohlensauren Ammoniak. Das *Uranoxyd* = U^2O^3 bildet als Hydrat ein citronengelbes Pulver, das beim Glühen in dunkelgrünes *Oxydoxydul* = U^3O^4 übergeht. In der Glühhitze mit Wasserstoffgas behandelt, wird es zu *Uranoxydul* = UO reducirt.

Die *Thorerde* = ThO, das *Ceriumoxydul* = CeO, die *Lanthanerde* = LaO, und die *Yttererde* = YO sind im Allgemeinen den vorhergehenden Erden ähnlich, indem sie unauflöslich, geschmacklos, unschmelzbar sind, und mit dem Wasser weisse voluminöse Hydrate bilden, zeichnen sich aber vor diesen durch eine grössere Verwandtschaft zu den Säuren aus, und sind nicht in den fixen, ätzenden Alkalien löslich. Die Oxyde der übrigen Erdmetalle sind noch nicht hinlänglich bekannt.

Die Chloride der Erdmetalle, welche der Formel M^2Cl^3 entsprechen, sind alle flüchtig; die von der Zusammensetzung MCl dagegen feuerbeständig, mit Ausnahme des Thoriumchlorids = ThCl. — Unter den Fluoriden sind diejenigen, welchen die Formel MF

zukommt, unauflöslich in Wasser; löslich dagegen diejenigen, welche nach der Formel M^2F^3 zusammengesetzt sind.

Die wasserfreien, den Oxyden analog zusammengesetzten, Chloride des Berylliums, Alumiums (und Zirkoniums?) erhält man auf trocknem Wege, wenn man über ein glühendes Gemenge von Kohle und Erde trocknes Chlorgas leitet. Aus M^2O^3, 3C und 3Cl wird M^2Cl^3 und 3CO. Das *Chloralumium* sublimirt dabei in grüngelben, blättrigen Krystallen, das *Chlorberyllium* in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Beide zerfliessen leicht an der Luft, und die wässrige Lösung des ersteren zersetzt sich beim Abdampfen in Thonerde und entweichende Chlorwasserstoffsäure. Das *Chlorzirkonium* schiesst aus der Auflösung der Zirkonerde in Chlorwasserstoffsäure in nadelförmigen, wasserhaltigen Krystallen an, die an der Luft verwittern, und zugleich ihren halben Chlorgehalt verlieren, indem das Zirkonium als Oxychlorid, Oxychloretum, zurückbleibt. Aus $2Zr^2Cl^3$ und 3HO wird $Zr^2Cl^3+Zr^2O^3$ und 3HCl.

Die Chloride des Yttriums und Ceriums werden auf ähnliche Weise erhalten; sie sind farblos, leicht zerfliesslich, und haben ebenfalls Neigung, sich unter Mitwirkung von Wasser in Oxychloride zu verwandeln. Das *Uranchlorür* = UCl bildet dunkelgrüne, metallglänzende, regelmässige Oktaeder, die ebenfalls leicht zerfliessen.

Die übrigen Verbindungen der Erdmetalle mit den Zündern des ersten Ranges sind noch wenig untersucht.

Wenn man die Erdmetalle in Schwefel-, Selen- oder Phosphordampf erhitzt, so tritt eine Vereinigung meistens unter Lichtentwicklung ein.

Zweite Unterabtheilung.

Die schweren Metalle.

Dreizehntes Kapitel.

Eintheilung der schweren Metalle.

Es ist bereits oben § 26 angeführt worden, dass die Eintheilung der schweren Metalle auf dem Verhalten ihrer Salze gegen den Schwefelwasserstoff und die Schwefelalkalien beruhe. Es soll hier jetzt gezeigt werden, wie sich der electrochemische Charakter der schweren Metalle in diesem Verhalten ausspricht.

Wenn man bei erhöhter Temperatur über ein schweres Metalloxyd einen Strom von Schwefelwasserstoff hinleitet, so bildet sich in allen Fällen durch doppelte Wahlverwandtschaft ein Schwefelmetall und Wasser. Aus MO^x und xHS wird MS^x und xHO *). Daraus folgt, dass die Summe der Verwandtschaften des Metalls zum Sauerstoff und des Schwefels zum Wasserstoff in allen Fällen geringer ist, als die Summe der Verwandtschaften des Sauerstoffs zum Wasserstoff und des Schwefels zum Metall. Wir wollen der Kürze halber die ersteren Verwandtschaften die *ruhenden*, die anderen die *trennenden* nennen.

Wird anstatt des isolirten Metalloxyds ein Metallsalz der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt, so wird nicht in allen Fällen ein Schwefelmetall und Wasser gebildet, da hier die Summe der

*) Durch M wird hier allgemein irgend ein schweres Metall bezeichnet.

ruhenden Verwandtschaften um die Verwandtschaft der Säure zur Basis vermehrt ist. Der Erfolg, ob nämlich jene Zersetzung eintritt oder nicht, wird davon abhängen, ob das Übergewicht der trennenden Verwandtschaften über die beiden ersten ruhenden neben diesen auch noch die dritte ruhende zu überwinden vermag; — oder kurz: die Grösse der Verwandtschaft zwischen Säure und Basis wird den Erfolg bestimmen. An dieser Verwandtschaftsgrösse haben nun freilich Säure und Basis gleichen Antheil, doch kann dieser, wenn es nicht auf die absolute Grösse desselben, sondern bloss auf Vergleichung ankommt, dadurch gleichsam allein auf Rechnung der metallischen Säure oder Basis gebracht werden, dass alle ersteren in Verbindung mit ein und demselben Alkali, alle letzteren in Verbindung mit ein und derselben nichtmetallischen Säure der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt werden.

Gehen wir zuerst auf den letzten Fall ein, wo die schweren Metalloxyde als Basen mit einer nichtmetallischen Säure verbunden sind: so hängt in dem angeführten Sinn die Grösse jener dritten ruhenden Verwandtschaft allein von der Electropositivität der Basis, und diese wiederum von der Electropositivität *) des Radikals ab. Man ist also berechtigt, den metallischen Radikalen derjenigen metallischen Basen, welche in Verbindung mit Säuren der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs widerstehen, die electropositivere Stellung einzuräumen. Es sind dies die basenbildenden

*) Im Allgemeinen würde freilich auch die Sauerstoffmenge der Basis in Betracht kommen, die jedoch hier vernachlässigt werden darf, da der Vergleich nur zwischen solchen Basen angestellt wird, die nur 1 Atom Sauerstoff enthalten.

Metalle des ersten Ranges vom Mangan bis zum Zink *), deren Salze nur dann zur Bildung von Schwefelmetallen und Wasser fähig sind, wenn, anstatt des Schwefelwasserstoffs, Schwefelwasserstoffammoniak angewendet wird, indem alsdann die Verwandtschaft des Ammoniaks zu der, mit der metallischen Basis verbundenen, Säure die Verwandtschaft der beiden letzteren überwindet.

Da die Stärke der dritten ruhenden Verwandtschaft bei den Salzen der basenbildenden und säurenbildenden Metalle des zweiten Ranges, ihrer Stellung in der Mitte der Spannungsreihe entsprechend, gering ist, so findet bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Salze beider Abtheilungen die Bildung von Schwefelmetall und Wasser statt. Beide Abtheilungen unterscheiden sich aber auf folgende Weise von einander. Da der chemische Charakter der Sulphide im Allgemeinen dem der Oxyde parallel läuft, so gehört das gebildete Schwefelmetall entweder zu den Schwefelbasen oder zu den Schwefelsäuren, (je nachdem das Radikal zu den basenbildenden oder säurenbildenden Metallen gehört,) welche letzteren mit Verwandtschaftskräften zu den stärkeren, im Wasser löslichen, Schwefelbasen begabt sind, und dies dadurch kundgeben, dass sie mit diesen letzteren ebenfalls lösliche Verbindungen eingehen, während alle schweren Schwefelmetalle für sich im Wasser un-

*) Diese Behauptung ist indessen nur dann richtig, wenn die Säure, welche mit den genannten metallischen Basen verbunden ist, einen hinlänglichen Grad von Electronegativität besitzt; denn es versteht sich von selbst, dass man die Grösse der dritten ruhenden Verwandtschaft auch dadurch herabstimmen kann, dass man die Basen mit schwachen Säuren in Verbindung setzt. Wählt man z. B. Essigsäure, so widersteht nur das essigsaure Manganoxydul der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

löslich sind. Das Schwefelammonium (Schwefelwasserstoffammoniak) löst daher die Sulphide der säurenbildenden, nicht aber die der basenbildenden Metalle auf.

Die säurenbildenden Metalle des ersten Ranges endlich werden aus ihren löslichen Verbindungen mit den Alkalien durch Schwefelwasserstoff nicht als Schwefelmetalle *gefällt*. Vgl. die Schwefelsalze. Hier tritt die Verwandtschaft des Alkalis zur metallischen Säure, als dritte ruhende Verwandtschaft auf, deren Grösse hier von der *Electronegativität* des schweren Metalls abhängt.

Dass auch die übrigen Verhältnisse der schweren Metalle diesem Verhalten ihrer Salze gegen den Schwefelwasserstoff entsprechen, und dadurch ihre Stellung in der Spannungsreihe rechtfertigen, wird sich aus dem weiteren Verlauf zur Genüge ergeben.

Vierzehntes Kapitel.

Die basenbildenden Metalle des ersten Ranges.

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Zink.

Mit Ausnahme des Eisens *) finden sich diese Metalle, wegen ihrer grossen Electropositivität und der davon abhängenden Verwandtschaft zu den Zündern, nicht im gediegenen Zustand, sondern vorzüglich oxydirt und geschwefelt, und in Verbindung mit Arsen. Die wichtigsten unter diesen Verbindungen sind: beim Mangan: *Braunstein* = MnO^2, häufig begleitet von *Manganit* = Mn^2O^3+HO; — beim Eisen: *Eisenoxyd* = Fe^2O^3, *Brauneisenstein* = Fe^2O^3+3HO,

*) Auch das gediegene Eisen gehört zu den Seltenheiten.

Lepidokrokit = Fe^2O^3+HO, *Magneteisenstein* = $FeO+F^2O^3$, *Spatheisenstein* = $FeO+CO^2$, *Bohnerz* = $3FeO+SiO^3$, *Raseneisenstein* = $Fe^2O^3+xPO^5$ etc.; — beim Kobalt: *Speiskobalt* = CoAs, *Glanzkobalt* = $CoAs+CoS^2$; — beim Nickel: *Kupfernickel* = Ni^2As, *Arseniknickel* = NiAs, *Nickelglanz* = $NiAs+NiS^2$; — beim Zink: *Blende* = ZnS, *Galmey* u. s. w.

Sie sind sämmtlich strengflüssig, das Zink allein ausgenommen, welches schon bei 360° schmilzt. Ihre specifischen Gewichte liegen zwischen 7 und 9 (das des Mangans = 8,013, des Eisens = 7,844, des Kobalts = 8,710, des Nickels = 8,666, des Zinks = 7,215), haben jedoch nur angenäherte Gültigkeit, theils weil es schwer hält, einige dieser Metalle rein darzustellen, theils weil das specifische Gewicht Änderungen erleidet, je nachdem sich das Metall im geschmolzenen, geschmiedeten oder pulverförmigen Zustand befindet.

Die Darstellung dieser Metalle geschieht theils im Grossen durch Glühen der Oxyde mit Kohle, wobei die Kohle mit dem Sauerstoff in Form von Kohlenoxydgas entweicht, das Metall aber zurückbleibt, oder, wie beim Zink, überdestillirt; theils im Kleinen durch Reduktion der Oxyde mittelst Wasserstoff (§ 24); theils endlich beim Kobalt und Nickel durch Erhitzen der kleesauren *) Salze in Gefässen, die vor dem Zutritt der Luft geschützt sind: aus $NiO+C^2O^3$ wird Ni und $2CO^2$.

Das Mangan ist weissgrau, ohne starken Glanz, spröde und macht dadurch den Übergang zu den leichten Metallen, dass es sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft und in Berührung mit Wasser

*) Die Kleesäure = C^2O^3 ist eine organische Säure, von der in der organischen Chemie weiter die Rede sein wird.

oxydirt, im letzten Fall unter Entwicklung von Wasserstoffgas. — Die Farbe des ganz reinen Eisens ist beinahe weiss, das Stabeisen, welches eine höchst geringe Menge Kohle enthält, ist hellgrau; der Stahl mit grösserem Kohlengehalt ist heller, als das Stabeisen. — Das Kobalt hat im metallischen Zustand eine graue Farbe mit einem Stich in's Röthliche, und ist etwas dehnbar, wenn es ganz frei von Kohle ist. — Das Nickel ist im geschmolzenen Zustand fast silberweiss und stark glänzend, ferner sehr hart und etwas geschmeidig. Eisen, Nickel und Kobalt werden in abnehmendem Grade vom Magnet gezogen, und sind selbst eines bleibenden Magnetismus fähig. — Das Zink ist weiss mit einem Stich in's Bläuliche, hat starken Glanz und ein blättriges Gefüge; in der Weissglühhitze ist es flüchtig.

Die Oxydationsstufe dieser Metalle, deren Zusammensetzung der Formel RO entspricht, ist bei allen eine kräftige Basis, und bildet sich, wenn man das Metall mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Aus M, HO und SO^3 wird $MO+SO^3$ und H. Fixe ätzende Alkalien fällen aus diesen Auflösungen das Oxydul als Hydrat, welches nur beim Zink im Überschuss des Fällungsmittels auflöslich ist. Aus $MO+SO^3$, HO und KO wird $KO+SO^3$ und MO+HO. Durch Aufnahme von Sauerstoff gehen diese niedrigsten Oxydationsstufen in höhere von der Zusammensetzung R^2O^3 über, die sich daher, wie die Thonerde und Beryllerde, als quaternäre Verbindungen betrachten lassen. Der Akt der Oxydation (Selbstsäuerung), durch welchen diese Oxyde gebildet werden, geht bei den einzelnen Metallen mit ungleicher Leichtigkeit von Statten: bei dem, den Erdmetallen am nächsten stehenden, Mangan und Eisen am leichtesten, indem die Oxydule

beider (MnO und FeO) im feuchten Zustand schon bei der gewöhnlichen Temperatur Sauerstoff aufnehmen, und dabei allmälig eine, mit der Oxydation Schritt haltende, Farbenveränderung erleiden. Die Oxydulhydrate des Mangans und Eisens sind beide im reinen Zustand weiss; ersteres geht durch Gelb und Braun endlich in Schwarz ($= Mn^2O^3$), letzteres durch Grau und Grün in Rothbraun ($= Fe^2O^3$) über. Die Bildung des analogen Kobaltoxyds ($= Co^2O^3$) erfordert eine Temperaturerhöhung des Kobaltoxyduls ($= CoO$), die jedoch nicht die Rothglühhitze erreichen darf; es hat eine schwarzbraune bis schwarze Farbe, und geht in der Rothglühhitze wiederum in das Oxydul über. Letzteres ist aschgrau mit einem Stich ins Grünliche, und bildet mit Wasser ein rosenrothes Hydrat. Das Nickeloxyd ($= Ni^2O^3$) bildet sich beim Zersetzen des salpetersauren Nickeloxyds ($= NiO + NO^5$) unterhalb der Glühhitze; es ist schwarz und wird durch Glühen, wie das vorhergehende, wiederum zu Oxydul $= NiO$ reducirt, welches ein dunkelgrünliches, als Hydrat hellgrünes Pulver darstellt. Das Zinkoxyd $= ZnO$ ist sowohl im wasserfreien, als im wasserhaltigen Zustand weiss, und nimmt beim Erhitzen eine hellgelbe Farbe an, die beim Erkalten wiederum verschwindet. Das Zinkhyperoxyd erhält man durch Übergiessen des gelatinösen Zinkoxydhydrats mit Wasserstoffhyperoxyd; es ist weiss und sehr leicht durch blosse Einwirkung der Wärme, wie durch Säuren zersetzbar.

Die Zusammensetzung und das Verhalten dieser zweiten Oxydationsstufe macht das Dasein einer dritten von der Zusammensetzung RO^2 wahrscheinlich. Eine solche ist jedoch nur beim Mangan mit Sicherheit nachgewiesen. Es ist dies das bereits oben beim Sauerstoff und Chlor mehrfach erwähnte Manganhyper-

oxyd oder der Braunstein = MnO^2. Fremy's Eisen hyperoxyd, Gmelin's Kobaltsäure (= CoO^2?) und eine analoge Nickelverbindung sind noch problematisch.

Dagegen liefern Mangan und Eisen noch höhere Oxydationsstufen, die sich vollkommen wie Säuren verhalten, und theoretisch dadurch von grossem Interesse sind, dass sie die oben § 11 gegebene Begriffsbestimmung der *Säure* erweitern, indem sie zeigen, dass auch Radikale, die im Allgemeinen zur electropositiven Hälfte der Spannungsreihe gehören, mit den Zündern Säuren bilden können, wenn sie den Zünder in hinreichender Atomenmenge enthalten. Diese Metallsäuren entstehen, wenn die niedrigeren Oxydationsstufen der genannten Metalle bei höherer Temperatur der gleichzeitigen Einwirkung eines Alkalis und eines oxydirenden Körpers (des salpetersauren Kalis) ausgesetzt werden, und unterscheiden sich von den sauren Oxydationsstufen der electronegativen Metalle durch eine sehr geringe Beständigkeit, indem sie durch blosse Berührung mit manchen (namentlich organischen) Substanzen, durch Temperaturerhöhung u. s. w. unter Verlust von Sauerstoff in die niedrigeren Oxydationsstufen verwandelt werden. Die *Mangansäure* = MnO^3 und die *Eisensäure* = FeO^3 sind nur in Verbindung mit Basen bekannt, und können daher erst bei den Salzen abgehandelt werden. Die *Übermangansäure* = Mn^2O^7 lässt sich aus ihrem Barytsalz durch Schwefelsäure abscheiden, und bildet mit Wasser eine intensiv rothe Auflösung, welche sich bei der gewöhnlichen Temperatur langsam, bei 30 — 40° sehr schnell unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Manganhyperoxydhydrat zersetzt. Sie zerstört alle organischen Farbstoffe.

Dupasquier's Eisenwasserstoffgas *), dessen Existenz das oben § 22 aufgestellte Unterscheidungsmerkmal der Metalle und Nicht-Metalle umgeworfen haben würde, beruhte auf Täuschungen, wie Schlossberger und Fresenius **) gezeigt haben.

Die basenbildenden Metalle des ersten Ranges lösen sich sämmtlich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Chlorwasserstoffsäure auf, und bilden Chloride, deren Zusammensetzung durch die Formel RCl ausgedrückt wird. Beim Abdampfen der wässrigen Lösungen erhält man die vier ersten in wasserhaltigen leicht löslichen Krystallen, nämlich: MnCl+5HO, im reinen Zustand farblose, vierseitige Tafeln, die jedoch meistens von einem geringen Chloridgehalt ($=Mn^2Cl^3$) rosenroth gefärbt sind; FeCl+4HO, hellgrün; CoCl+xHO, granatroth; NiCl+9HO, smaragdgrün. Das Zinkchlorid = ZnCl bildet kein krystallisirbares Hydrat. Wasserfrei erhält man es durch Destillation von Zinkfeile mit Quecksilberchlorid in weisslich grauen Nadeln, die bei ungefähr 100° schmelzen und sich in der Glühhitze verflüchtigen. Wasserfrei erhält man die übrigen Chloride durch Erhitzen der Hydrate in einem Glasrohr mit enger Öffnung, um den Sauerstoff der Atmosphäre abzuhalten. In diesem Zustand zeigen mehrere derselben die Erscheinung, dass sie längere Zeit mit dem Wasser in Berührung bleiben müssen, ehe sie sich auflösen, ungeachtet ihre Löslichkeit der erforderlichen Wassermenge nach unverändert geblieben ist. — Beim Mangan und Eisen kommen Chloride von der Zusammensetzung R^2Cl^3 vor, deren wässrige Lösungen man durch Behandeln

*) Compt rend. XIV. 511.

**) Ann. der Chem. und Pharm. LI. 413.

der entsprechenden Oxyde mit Chlorwasserstoffsäure unter Vermeidung von Wärme erhält. Die Auflösung des Manganchlorids ist concentrirt schwarz, verdünnt braungelb; die des Eisenchlorids dunkelbraun. Die concentrirte Auflösung des letzteren krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in sechsseitigen Prismen von der Zusammensetzung Fe^2Cl^3+12HO. Wasserfreies *Eisenchlorid* erhält man in gelben glänzenden Schuppen, wenn man über erhitztes Eisenchlorür (=FeCl) Chlor leitet, oder wenn man das letztere unter dem Zutritt der Luft, (die dabei einen Theil des Eisens durch ihren Sauerstoff in Oxyd verwandelt, während das freigewordene Chlor den andern Theil in Chlorid umändert) einer hohen Temperatur aussetzt. — Ein Manganhyperchlorid endlich erhält man durch Auflösen von mangansaurem Kali in Schwefelsäure und Zusetzen von geschmolzenem Chlornatrium, in dunkelkupferfarbigen Dämpfen, die sich bei niederer Temperatur zu einer braungrünen Flüssigkeit condensiren, und in Berührung mit Wasser in Mangansäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen.

Unter den Verbindungen der Metalle dieser Abtheilung mit den übrigen Zündern des ersten Ranges sind die nachfolgenden bekannt.

Manganbromür = MnBr, blass rosenroth, in der Glühhitze schmelzbar, im Wasser löslich. — *Eisenbromür* = FeBr, hellgelbe, blättrige, leicht schmelzbare, im Wasser lösliche Krystalle. — *Kobaltbromür* = CoBr, zerfliesslich, im trocknen Zustand grün, in der Auflösung rosenroth. — *Nickelbromür* = NiBr, schmutzig weisse, zerfliessliche Krystalle, in concentrirter Auflösung bräunlich, in verdünnter grün. — *Zinkbromür* = ZnBr, blendend weisse Nadeln, geschmolzen hellgelb, an der Luft zerfliessend. — — *Manganiodür* = MnI, farblos, leicht auflöslich. — *Ei-*

seniodür = FeI, blassgrün, leicht löslich. — *Kobaltiodür* = CoI, mit rother Farbe im Wasser löslich. — *Nickeliodür* = NiI, im trocknen Zustand braun, im Wasser mit grüner Farbe löslich, schmelzbar. — *Zinkiodür* = ZnI, farblos, zerfliessend, abgedampft und unter Ausschluss der Atmosphäre erhitzt in Nadeln sublimirbar. — — *Manganfluorür* = MnF, amethyströthliche Krystalle, löslich. — *Manganfluorid* = Mn^2F^3, dunkelrothe durchsichtige Prismen, in wenigem Wasser ohne Zersetzung auflöslich. — *Manganhyperfluorid* ist ein grüngelbes Gas, das durch Verbindung mit Wasser zu einer purpurrothen Flüssigkeit wird. — *Eisenfluorür* = FeF, wasserhaltige weisse Krystalle. — *Eisenfluorid* = Fe^2F^3, fleischrothe, im Wasser sich farblos lösende Krystalle. — *Kobaltfluorür* = CoF, rosenrothe wasserhaltige Krystalle. — *Nickelfluorür* = NiF, grüne wasserhaltige Krystalle. — *Zinkfluorür* = ZnF, weisse undurchsichtige Krystalle.

Verbindungen der basenbildenden Metalle des ersten Ranges mit den Zündern des zweiten Ranges: *Schwefelmangan* = MnS, auf nassem Wege erhalten, röthlich, brandgelb, scheint ein Hydrat zu sein, wird beim Erhitzen grün. — *Einfachschwefeleisen* = FeS, ist schwarz; *Doppeltschwefeleisen* = FeS^2, der fossile *Schwefelkies*, ist metallglänzend, dunkelgelb; der *Magnetkies* ist eine Verbindung beider vorhergehenden = $FeS+Fe^2S^3$, also dem Eisenoxydoxydul, das ebenfalls in der Natur unter dem Namen *Magneteisenstein* = $FeO+Fe^2O^3$ vorkommt, analog zusammengesetzt. — *Kobaltkies* = CoS, *Schwefelnickel* = NiS und *Blende* = ZnS kommen in der Natur vor. Zink und Schwefel lassen sich nicht bei dem gewöhnlichen Luftdruck zusammenschmelzen, weil der Schwefel, ehe noch die zur Verbindung beider er-

forderliche Temperatur erreicht ist, abdestillirt. Auf ähnliche Weise verhält sich das Selen zum Zink, während Eisen und Kobalt im glühenden Zustand im Selendampf verbrennen.

Fünfzehntes Kapitel.

Die basenbildenden Metalle des zweiten Ranges.

Kadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, (Palladium und Rhodium).

Der electrochemische Charakter der Metalle dieser Abtheilung, deren Electropositivität nach der Mitte der Spannungsreihe hin abnimmt und hier endlich den Indifferenzpunkt berührt, spricht sich aus in dem natürlichen Vorkommen derselben; denn, während alle vorhergehenden Metalle nur in Verbindung mit electronegativen Grundstoffen, nicht aber gediegen angetroffen werden, finden sich Blei und Wismuth, häufiger noch Kupfer, Quecksilber und Silber, so wie Palladium und Rhodium fast *) ausschliesslich, im gediegenen Zustand, und nur das Kadmium, das überhaupt immer nur in unbedeutender Menge, und zwar meistens als Begleiter des Zinks auftritt, und am electropositiven Ende dieser Abtheilung steht, macht in dieser Hinsicht eine Ausnahme. Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber und Silber finden sich überdies auch in Verbindung mit Zündern, namentlich mit Schwefel, und die drei ersteren zugleich auch gesäuert.

Die wichtigsten Erze, welche zur Darstellung der Metalle benutzt werden, sind: beim Blei: nur *Blei-*

*) Das Palladium soll sich in höchst geringer Menge in Verbindung mit Selen vorfinden.

glanz = PbS und *Weissbleierz* = PbO+CO^2; beim Wismuth: nur *Gediegen Wismuth;* beim Kupfer: ausser dem gediegenen Metall besonders *Kupferkies* = $Cu^2S+Fe^2S^3$, mit welchem häufig *Buntkupfererz* = $3Cu^2S+Fe^2S^3$, seltner *Kupferglanz* = Cu^2S als Begleiter auftreten, ferner *Rothkupfererz* = Cu^2O, *Malachit* = $CuO+CO^2+CuO+HO$, *Kupferlasur* = $2(CuO+CO^2)+CuO+HO$, so wie auch *Fahlerz* = $4(Fe,Zn)S+(As,Sb)S^3+2[4(Cu^2,Ag^2)S+(As,Sb)S^3]$; beim Quecksilber: ausser dem gediegenen Metall nur *Zinnober* = HgS; beim Silber: vorzüglich das gediegene Metall, ferner *Glaserz* = AgS, *Rothgültigerz* = $3AgS+(As,Sb)S^3$, *Schwarzgültigerz* = $6AgS+(As,Sb)S^3$ u. s. w. Palladium und Rhodium gehören zu den s. g. *Platinmetallen,* doch tritt das Palladium auch selbstständig als Gediegen-Palladium auf.

Physikalische Eigenschaften dieser Metalle.

Das Kadmium ist zinnweiss, weich, biegsam, leicht flüssig, und kocht schon bei einer Temperatur, die nicht viel höher liegt, als die des kochenden Quecksilbers. Spec. Gew. = 8,6. — Das Blei ist bläulich weiss, abfärbend, sehr weich und biegsam, schmilzt bei ungefähr 280° und ist beim Ausschluss der Luft in der Weissglühhitze flüchtig. Spec. Gew. = 11,445. — Das Wismuth ist glänzend weiss mit einem Stich ins Röthliche, von blättriger Struktur, spröde und leicht zu pulvern, schmilzt leichter als Blei und ist ebenfalls bei hoher Temperatur flüchtig. Spec. Gew. = 9,83. — Das Kupfer ist roth, geschmeidig, härter als Silber, schmilzt erst bei einer Temperatur, die etwas unter der des schmelzenden Goldes liegt. Spec. Gew. = 8,69. — Das Quecksilber zeichnet sich durch seinen niedrigen Schmelzpunkt, indem es erst bei ungefähr — 40° erstarrt, vor allen übrigen Metallen aus, und

ist im starren Zustand geschmeidig und weich; es kocht bei 360°. Spec. Gew. = 13,55. Das spec. Gew. des Quecksilbergases wurde von Mitscherlich = 70300 gefunden. Unter Berücksichtigung des Mischungs-Gewichtes des Quecksilbers (= 100) folgt hieraus, dass 1 At. Quecksilber, eben wie 1 At. Wasserstoff, durch 2 Vol. repräsentirt wird, denn 1 : 100 = 693,5 : 69350, welche letztere Zahl sehr nahe mit dem gefundenen spec. Gew. des Quecksilbers übereinstimmt. — Das Silber ist weiss, sehr geschmeidig, härter als Gold, und schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie das Kupfer. Spec. Gew. = 10,5.

Da sich die chemischen Verhältnisse des Palladiums und Rhodiums mehr dem Platin, als den Metallen dieser Abtheilung anschliessen, so sollen dieselben im siebenzehnten Kapitel gemeinschaftlich mit dem Iridium als Anhang zum Platin kurz abgehandelt werden.

Die basischen Oxyde der übrigen Metalle dieser Abtheilung, (mit Ausnahme des Silberoxyds,) deren Zusammensetzung der Formel RO entspricht, bilden sich beim Erhitzen der Metalle an der Luft. Das Silberoxyd erhält man durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Fällen des Oxyds mittelst eines fixen Alkalis. Auch die übrigen Oxyde *) können auf diese Weise, jedoch als Hydrate, dargestellt werden, aus denen sich das Wasser durch gelindes Erhitzen austreiben lässt. — *Kadmiumoxyd* braunroth, als Hydrat weiss, feuerbeständig. — *Bleioxyd* gelb, als Hydrat weiss, schmilzt in der Rothglühhitze, erstarrt nachmals in Schuppen (Bleiglätte) und ver-

*) Die Bildung des Quecksilberoxyds erfordert indessen Anwendung erwärmter, überschüssiger Salpetersäure.

flüchtigt sich in der Weissgluth. — *Wismuthoxyd*, dessen Zusammensetzung indessen abweichend von den übrigen Oxyden durch die Formel Bi^2O^3 dargestellt wird, gelb, beim Erhitzen sich dunkler färbend, bei stärkerer Hitze schmelzend, und endlich sich verflüchtigend. — *Kupferoxyd* schwarz, als Hydrat hellgrün, bei sehr starker Hitze schmelzbar, feuerbeständig. — *Quecksilberoxyd* roth, bei schwacher Hitze sich schwarz färbend, bei stärkerer Hitze in Quecksilber und Sauerstoffgas zerfallend. — *Silberoxyd* braun, durch Glühen reducirbar. Vgl. S. 36.

Beim Kupfer und Quecksilber *) kommen noch zwei andere basische Oxydationsstufen vor, welche auf eine gleiche Menge Sauerstoff doppelt so viel Metall enthalten, wie die angeführten Oxyde, und daher durch die Formeln Cu^2O und Hg^2O zu bezeichnen sind. Da bei andern Metallen keine Verbindungen dieser Zusammensetzung, die das Radikal in doppelter, den Zünder hingegen in einfacher Atomenmenge enthalten, nachgewiesen sind **), so könnte man geneigt sein, wie in der That von einigen Chemikern geschieht; die den obigen Formeln zu Grunde gelegten Atomengewichte des Kupfers (= 32) und Quecksilbers (= 100) zu verdoppeln, um dadurch von den Formeln HgO und Hg^2O, CuO und Cu^2O zu den Formeln HgO und HgO^2, CuO und CuO^2 zu gelangen. Da aber die Oxydule des Kupfers und Quecksilbers keine grosse Beständigkeit besitzen, sondern sich leicht in Metall und Oxyd zersetzen, so geben

*) Nach Wöhler's Versuchen scheint auch beim Silber eine Oxydationsstufe von der Zusammensetzung Ag^2O vorzukommen. S. Ann. der Pharm. XXX. 1.

**) Wenn man von einigen, noch sehr problematischen, s. g. Suboxyden abstrahirt.

wir der ersten Ansicht den Vorzug, zumal da nach der zweiten die *basische* Eigenschaft des Kupfer- und Quecksilberoxyds, wenn man dieselben mit den analog zusammengesetzten *Hyperoxyden* der Erdmetalle vergleicht, schwer zu erklären sein würde. Das *Kupferoxydul,* wie es in der Natur als *Rothkupfererz* vorkommt, ist kupferroth und verändert sich an der Luft nicht. Wird es mit Säuren behandelt, so zersetzt es sich in metallisches Kupfer, das sich ausscheidet, und in Kupferoxyd, das von der Säure gelöst wird. Nur die Chlorwasserstoffsäure bewirkt diese Zersetzung nicht, weil sich in diesem Fall ein, dem Oxydul analog zusammengesetztes, Chlorür bildet. Das *Quecksilberoxydul* ist schwarz und zerfällt beim gelinden Erhitzen in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber.

Wenn man fein zertheiltes Bleioxyd unter Zutritt der Luft einer Temperatur von ungefähr 300° aussetzt, so geht die gelbe Farbe desselben allmälig in Roth über, welches von einer höhern Oxydation herrührt. Wird der gebildete Körper, das rothe Bleihyperoxyd oder die *Mennige,* mit Salpetersäure behandelt, so löst diese Bleioxyd aus demselben auf, und scheidet ein braunes Bleihyperoxyd von der Zusammensetzung PbO^2 ab. Die Mennige ist daher als eine Verbindung von PbO mit PbO^2 zu betrachten, der aber meistens noch Bleioxyd mechanisch beigemengt zu sein scheint, da die Analysen zu den abweichendsten Formeln ($PbO+PbO^2$; $2PbO+PbO^2$; $3PbO+PbO^2$) geführt haben. — Ein dem braunen Bleihyperoxyd analog zusammengesetztes Kupferhyperoxyd $= CuO^2$, erhält man bei der Wechselwirkung von Wasserstoffhyperoxyd und Kupferoxyd.

Die Verbindungen dieser Metalle mit den Zündern des ersten Ranges bestehen fast sämmtlich aus 1 At.

des Radikals und 1 At. des Zünders; nur die Chlorüre, Bromüre u. s. w. des Kupfers und Quecksilbers sind den Oxydulen dieser Metalle analog zusammengesetzt. *Kadmiumchlorid,* durchsichtige, farblose, vierseitige Prismen, leicht löslich, schmelzbar, sich bei höherer Temperatur in Schuppen sublimirend. *Bleichlorid,* schwer löslich, in glänzend weissen Schuppen oder Prismen krystallisirend, die sich beim Ausschluss der Luft zu einer weissen hornartigen Masse zusammenschmelzen lassen. *Wismuthchlorid* = Bi^2Cl^3, farblos, erhitzt ölartig fliessend und flüchtig. *Kupferchlorid* = CuCl, grüne, zerfliessliche, wasserhaltige Nadeln, die in der Hitze schmelzen und unter Verlust ihres Wassers gelbbraun und pulverig werden. *Kupferchlorür* = Cu^2Cl, wasserfrei braun, wasserhaltig weiss. *Quecksilberchlorid* oder das s. g. *Quecksilbersublimat* = HgCl, weisse glänzende Nadeln oder dichte, durchscheinende Massen, in 16 Theilen Wasser löslich, und leichter flüchtig, als das *Quecksilberchlorür* oder *Kalomel* = Hg^2Cl, giebt bei der Sublimation glänzende vierseitige Prismen oder strahlig-krystallinische Massen, die mit harten Körpern geritzt einen hellgelben Strich geben, und durch den Einfluss des Sonnenlichtes schwarz werden; unauflöslich und sublimirbar. *Silberchlorid,* unauflöslich, weiss, wird vom Lichte durch theilweise Reduktion geschwärzt, in der Hitze anfangs rosenroth, schmilzt dann gelblich, und bildet nach dem Erkalten eine weisse hornartige Masse; feuerbeständig, im Ammoniak löslich.

Kadmiumbromid, leicht löslich, in langen weissen nadelförmigen Säulen krystallisirbar, flüchtig. *Bleibromid,* weisses, unauflösliches, krystallinisches Pulver, geschmolzen roth, nach dem Erkalten gelb. *Wismuthbromid* = Bi^2Br^3, stahlgrau, geschmolzen

hyazinthroth, an der Luft feucht werdend. *Kupferbromid* = CuBr, grüne Prismen, die sich in wenig Wasser mit brauner, in mehr Wasser mit smaragdgrüner Farbe lösen. *Kupferbromür* = Cu^2Br, weisses unauflösliches Pulver. *Quecksilberbromid* = HgBr, silberweisse, metallglänzende Blättchen, oder weisse Nadeln, schmelzbar, in 4 — 5 Theilen kochendem Wasser löslich, beim Erkalten sich grösstentheils ausscheidend. *Quecksilberbromür* = Hg^2Br, weiss, unauflöslich, in schwacher Rothglühhitze sublimirend. *Silberbromid,* hellgelb, unlöslich, schwärzt sich im Lichte, schmilzt röthlich, und löst sich zum Unterschiede vom Silberchlorid fast nicht in verdünntem Ammoniak.

Kadmiumiodid, farblose, durchsichtige, sechsseitige, luftbeständige Tafeln, leicht löslich und schmelzbar, sich in stärkerer Hitze in seine Bestandtheile zersetzend. *Bleiiodid,* citronengelbes Pulver, oder goldgelbe Schuppen, im Wasser schwer löslich. *Wismuthiodid,* dunkel orangefarbiges Pulver, unlöslich im Wasser. *Kupferiodid* = CuI, scheint nicht zu existiren, da Kupferoxydsalze beim Vermischen mit Iodkalium [nach der Gleichung 2(CuO+Ac) und 2KI geben 2(KO+Ac), I und Cu^2I] unter Abscheidung von freiem Iod einen Niederschlag von weisslichem *Kupferiodür* liefern. *Quecksilberiodid* = HgI, tief scharlachrothes Pulver, in der Hitze sich in schwefelgelben, rhombischen Tafeln sublimirend, deren Farbe durch Licht oder Reibung wieder in Roth übergeht. *Quecksilberiodür* = Hg^2I, grüngelbes, unauflösliches Pulver, sublimirt bei schneller Erhitzung unzersetzt, bei langsamer zerfällt es in Iodid und metallisches Quecksilber. *Silberiodid,* hellgelb, dem Chlorsilber sehr ähnlich, aber nur in sehr vielem Ammoniak löslich.

Kadmiumfluorid, weisses, schwer lösliches Pulver. *Bleifluorid,* weisses unauflösliches Pulver. *Wismuthfluorid,* weisses lösliches Pulver. *Kupferfluorid* = CuF, hellblau, schwer löslich. *Kupferfluorür* = Cu^2F, roth, unauflöslich, zersetzt sich leicht und wird gelb, indem die eine Hälfte des Kupfers zu Oxydul, die andere zu Fluorid wird. *Quecksilberfluorid* = HgF, hellorangegelbes, unauflösliches Pulver, das in der Hitze in prismatischen Krystallen sublimirt. *Quecksilberfluorür* = Hg^2F, scheint sich beim Erhitzen eines Gemenges von Quecksilberchlorür urd Fluornatrium in Form eines weissen Sublimats zu bilden. *Silberfluorid,* nicht krystallisirbar, wie Chlorsilber schmelzend, und beim Erkalten zu einer grauschwarzen, glänzenden Masse von strahligem Bruch gestehend; an der Luft zerfliessend.

Die Verbindungen dieser Metalle mit den Zündern des zweiten Ranges entsprechen fast alle der Formel MZ.

Schwefelkadmium, fossil als *Greenokit,* rothgelb, feuerbeständig, schmilzt erst beim Weissglühen, und krystallisirt dann beim Erkalten in citrongelben, glimmerartigen Blättchen. *Schwefelblei,* fossil unter dem Namen *Bleiglanz,* bildet sich beim Zusammenschmelzen beider Elemente in Form einer grauen Masse, die erst beim Weissglühen krystallinisch und metallglänzend wird, und sich mit Blei in mehreren Verhältnissen zusammenschmelzen lässt. *Schwefelwismuth,* fossil als *Wismuthglanz,* ist strengflüssig und metallglänzend, und lässt sich in allen Verhältnissen mit Wismuth zusammenschmelzen. *Schwefelkupfer* = CuS, ist schwarz, im feuchten Zustand bräunlich, und verwandelt sich in der Hitze in Schwefel, der zum Theil verbrennt, und in *Unterschwefelkupfer* = Cu^2S, das in der Natur unter dem Namen *Kupfer-*

glanz vorkommt. *Schwefelquecksilber* = HgS, durch Zusammenreiben oder Schmelzen beider Bestandtheile erhalten, ist schwarz, sublimirt aber in rothen, glänzenden, strahligen Massen, die fein gerieben eine schöne hochrothe Farbe annehmen, und unter dem Namen *Zinnober* im Handel vorkommen. *Schwefelsilber*, fossil unter dem Namen *Silberglanz*, ist blaugrau, krystallinisch, weich und hämmerbar.

Selenblei kommt in der Natur vor, ist weich, hellgrau, porös und flüchtig. *Selenwismuth*, silberweiss, im Bruch krystallinisch. *Selenkupfer* = CuSe, bildet ein grauschwarzes Pulver, das beim Erhitzen, ähnlich wie das Schwefelkupfer in Selen und *Unterselenkupfer* = Cu^2Se zerfällt, welches letztere in der Natur vorkommt. Selen und Quecksilber scheinen sich ebenfalls in zwei Verhältnissen, Hg^2Se und HgSe zu verbinden, die beide flüchtig sind, und von welchen das erstere zinnweisse, glänzende Blättchen, das andere ein graues Sublimat bildet. *Selensilber* = AgSe, ist im geflossenen Zustand silberweiss und hart, nimmt beim Zusammenschmelzen mit Selen noch eben so viel davon auf, als es enthält (= $AgSe^2$), und wird dadurch weich und grau von Farbe.

Tellur lässt sich leicht mit diesen Metallen zusammenschmelzen; mehrere dieser Verbindungen sind fossil, z. B. *Tellurblei* = PbTe, *Tellurwismuth* = BiTe *). Mit dem Quecksilber bildet das Tellur ein zinnfarbiges, körniges Amalgam.

*) Ein Theil des Tellurs wird in diesem Erz durch Schwefel ersetzt.

Sechszehntes Kapitel.

Die säurenbildenden Metalle des ersten Ranges.

Titan, Tantal, Chrom, Molybdän, Vanadium und Wolfram.

Titan und Tantal stehen auf der Gränze zwischen den Metallen und Nicht-Metallen; sie schliessen sich in mehrfacher Beziehung dem Bor und Kiesel an, und könnten gemeinschaftlich mit diesen in die Übergangsgruppe der *Metalloide* verwiesen werden Sie machen daher eine gesonderte Betrachtung nothwendig. Die übrigen Metalle dieser Abtheilung zeigen eine grosse Übereinstimmung. Chrom, Molybdän und Vanadium scheinen eine Trias zu bilden.

Das *Titan* kommt als Titansäure theils rein in drei verschiedenen Krystallformen als *Rutil, Anatas* und *Brookit,* sämmtlich $= TiO^2$, theils in Verbindung mit Basen im *Titanit* $= 3CaO+4SiO^3+3CaO+6TiO^2$, in mehreren sehr zusammengesetzten Fossilien (dem *Äschynit, Polymignit* u. s. w.), und endlich am häufigsten in Verbindung mit den Oxyden des Eisens vor *).

*) Unter den Verbindungen der Titansäure mit den Oxyden des Eisens, welche in der Oryktognosie als *Titaneisen, Iserin, Menakan, Ilmenit, Nigrin* u. s. w. aufgeführt werden, herrscht noch immer grosse Verwirrung. Dass nicht alle diese Verbindungen als blosse Varietäten unter der einen Species *Titaneisen* zusammengefasst werden dürfen, beweist die Verschiedenheit der Krystallform zur Genüge. Mit Sicherheit ist daher zunächst das rhomboedrische Titaneisen von dem regulären zu unterscheiden. Als Repräsentant des ersteren verdient besonders der Ilmenit, welcher mit dem Eisenoxyd isomorph ist, hervorgehoben zu werden. Diesem schliessen sich der derbe Menakan, das Titaneisen von Aschaffenburg und wahrscheinlich das von Arendal an; denn die Zusammensetzung aller lässt sich durch die Formel $FeO+TiO^2+xFe^2O^3$ ausdrücken. An die

Das Titan lässt sich nur im heftigsten Essenfeuer durch Kohle aus seinen Oxyden reduciren, und bildet eine unschmelzbare, glänzende, kupferrothe, krystallinische, Glas und selbst Agat ritzende Masse. Man hat es indessen auch an mehreren Orten in der Eisenschlacke von Hohöfen in kleinen Würfeln gefunden. Das Titan löst sich nur in einem Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure auf, und giebt beim Schmelzen mit Alkalien titansaure Salze.

Das *Titanoxyd* = TiO erhält man aus der Titansäure durch Glühen im Kohlentiegel in Form einer schwarzen zusammenhängenden Masse, die von aussen mit einer kupferrothen Rinde von metallischem Titan bekleidet ist. Auffallend ist es, dass dieses Oxyd sich weniger leicht, als metallisches Titan, in Titansäure umwandeln und in keiner Säure auflösen lässt.

Die *Titansäure* = TiO^2, ist weiss, erhitzt gelb, unschmelzbar, unauflöslich. Die geglühte Säure löst sich weniger leicht in den Säuren und Alkalien, als das Hydrat derselben, das man durch Zersetzung eines titansauren Salzes mittelst einer starken Säure in Form einer weissen, flockigen, voluminösen Masse erhält, die beim Trocknen sehr zusammenschwindet, und alsdann durchscheinend und auf dem Bruch glasig ist.

Titanchlorid = $TiCl^2$, bildet sich, wenn Chlorgas über glühendes Titan oder ein Gemenge von Titansäure und Kohle geleitet wird, wobei dasselbe in Form einer schweren, farblosen, an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit überdestillirt. Der Siedepunkt des Titanchlorids liegt bei 135°; das spec. Gew. seines

---

Spitze des regulären Titaneisens tritt der Iserin mit der Formel $2FeO+TiO^2+x(FeO+Fe^2O^3)$.

Dampfes beträgt 6,615. *Schwefeltitan* = TiS^2, bildet sich auf entsprechende Weise unter Anwendung von Schwefelkohlenstoffdämpfen. Es ist grüngelb, und nimmt bei der gelindesten Reibung Metallglanz an. *Phosphortitan*, aus phosphorsaurer Titansäure durch Kohle reducirt, ist metallisch, weiss, spröde und von körnigem Bruch.

Das *Tantal* ist selten, findet sich nur oxydirt besonders im *Tantalit* = $(Fe,Mn)O+TaO^2$ und *Yttrotantalit*, so wie in einigen seltneren Mineralien, in welchen es den aciden Bestandtheil ausmacht. — Durch heftige Gebläsehitze erhält man aus der Tantalsäure durch Kohle nur eine innen schwarzgraue und aussen schwach glänzende, sich in's Rothe oder Gelbe ziehende Masse. Aus dem Tantalfluorkalium durch Kalium reducirt, stellt es ein schwarzes, der Politur fähiges Pulver dar, das an der Luft schon vor dem Glühen, jedoch unvollständig, wie Bor und Kiesel, zu Tantalsäure verglimmt, auf nassem Wege nur von Flusssäure gelöst wird, und sich beim Schmelzen mit Alkalien mit diesen zu tantalsauren Salzen vereinigt.

Ausser der erwähnten schwarzgrauen Masse, die man durch Reduktion der Tantalsäure mittelst Kohle erhält, und die sich eben so wenig, wie das Titanoxyd, in irgend einer Säure auflöst, kennt man nur eine Oxydationsstufe des Tantals, die *Tantalsäure* = TaO^2. Dieselbe ist farblos, unauflöslich in allen Säuren, selbst in der Flusssäure, und bildet mit Wasser ein weisses, flockiges Hydrat, welches sich leichter in den Säuren löst.

Im Chlorgase verbrennt das erhitzte Tantal zu einem gelben Gase, das sich zu einem gelblich weissen Mehl condensirt, und von Wasser in Tantalsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird.

Schwefeltantal, auf ähnliche Weise, wie Schwefeltitan dargestellt, ist ein graues, metallglänzendes Pulver von krystallinischem Ansehn.

Das Mineralreich liefert auch die übrigen Metalle dieser Abtheilung nur in geringer Menge, und zwar nie regulinisch, sondern meistens oxydirt und in Verbindung mit Basen. Die höchsten Oxydationsstufen dieser Metalle kommen sämmtlich in Verbindung mit Bleioxyd in der Natur vor: *Rothbleierz* = $PbO+CrO^3$, *Gelbbleierz* = $PbO+MoO^3$, *Vanadinbleierz* = ?, *Wolframbleierz* = $PbO+WO^3$. Für die Darstellung der Chromverbindungen, welche in der Malerei sehr häufig angewendet werden, ist der *Chromeisenstein* = $(Fe,Mg)O+(Cr^2,Al^2)O^3$ am wichtigsten. Das Wolfram kommt am häufigsten in einem Fossil gleichen Namens = $(Fe,Mn)O+WO^2$ vor; ausserdem im *Scheelit* oder *Tungstein* = $CaO+WO^3$. Das Molybdän findet sich am häufigsten als *Molybdänglanz* = MoS^2, ferner im *Molybdänocker*. Das Vanadium bildet in geringer Menge einen zufälligen Bestandtheil einiger Eisenerze (namentlich von *Taberg*), so wie gewisser Varietäten des Uranpecherzes.

Diese Metalle sind sämmtlich in hohem Grade strengflüssig, und liefern daher bei der Reduktion meistens nur schwammige Massen, oder blosse Pulver. Im letzteren Zustand sind sie dunkelgrau, nehmen aber unter dem Polirstahl weissgrauen Metallglanz an. Im geflossenen Zustand sind sie sehr hart und spröde. Das specifische Gewicht dieser Metalle ist schwer zu bestimmen, da es schwer hält, ein wohlgeflossenes, blasenfreies Korn zu erhalten; die nachfolgenden Zahlen haben daher nur angenäherte Gültigkeit: Chrom = 6, Molybdän = 9, Wolfram = 18, (Vanadium = 12?).

An der Luft bleiben sie bei der gewöhnlichen Temperatur unverändert, bei erhöhter oxydiren sie sich, wie alle unedlen Metalle; am schwierigsten das Chrom, am leichtesten das Wolfram, in Übereinstimmung mit ihrer Stellung in der Spannungsreihe. — Als electronegative, säurenbildende Metalle haben sie wenig Neigung, sich in den Säuren aufzulösen (und unter ihnen wiederum das Chrom am wenigsten). Dagegen werden sie, mit Alkalien, oder noch besser mit Salpeter ($= KO+NO^5$), auf trocknem Wege behandelt, unter der disponirenden Verwandtschaft des Alkalis leicht oxydirt.

Die Verbindungen dieser Metalle mit den Zündern folgen der Reihe RZ, RZ^2 und RZ^3, die noch durch einige intermediäre Verbindungen vermehrt wird.

Unter den Oxydationsstufen sind die höchsten am wichtigsten. Diese verhalten sich in mancher Beziehung analog. Ungeachtet ihres vorherrschend aciden Charakters, den sie gegen Basen besonders auf trocknem Wege an den Tag legen, verhalten sie sich gegen stärkere Säuren wie Basen, indem sie mit diesen zum Theil krystallisirbare Verbindungen eingehen. — Man erhält diese Säuren leicht, wenn man entweder das Metall oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben für sich oder mit einem Alkali (oder besser mit Salpeter) erhitzt. Die Gegenwart des letzteren ist nur bei der

Chromsäure $= CrO^3$, wesentliche Bedingung, die auch in einigen andern Punkten ein abweichendes Verhalten von den übrigen drei Säuren zeigt. Dahin gehört namentlich die grosse Löslichkeit der Chromsäure im Wasser, so wie ihre leichte Zersetzbarkeit im Chromoxydul und Sauerstoff (aus $2CrO^3$ wird Cr^2O^3 und 3O), die nicht bloss beim Erhitzen der freien

Säure, sondern auch bei der Behandlung ihrer Verbindungen mit desoxydirenden Substanzen eintritt. Die Bildung der Chromsäure beim Glühen des Chromoxyds (statt dessen im Grossen der Chromeisenstein angewendet wird) mit Salpeter erhellt aus folgenden Formeln: aus Cr^2O^3 und $KO+NO^5$ wird $KO+2CrO^3$ und NO^2. Im reinen Zustand bildet die Chromsäure ein braunrothes Pulver, oder rothe, wollige, lockere Krystalle; sie löst sich in einer geringen Menge Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit von scharf saurem, hintennach zusammenziehendem, aber nicht metallischem Geschmack.

Die *Molybdänsäure* $= MoO^3$, ist weiss, in glänzenden Blättchen und Nadeln sublimirbar, und etwas im Wasser löslich, so dass sie angefeuchtet Lackmus röthet. Die letztere Eigenschaft besitzt auch

Die *Vanadiumsäure* $= VO^3$, welche nach dem Schmelzen zu einer rothgelben krystallinischen Masse gesteht, die mit der

Wolframsäure $= WO^3$, die Feuerbeständigkeit gemein hat. Die letztere hat eine gelbe Farbe mit einem Stich in's Grünliche.

Die Oxyde von der Zusammensetzung RO^2, welche man durch Reduktion der vorhergehenden erhält, sind indifferent: das *Molybdänoxyd* $= MoO^2$, und das *Wolframoxyd* $= WO^2$, sind indigblau, zeigen aber in gewisser Richtung gesehen rothen Kupferglanz. — Niedrigere Oxydationsstufen kennt man bisher bloss beim Molybdän und Vanadium: das *Molybdänoxydul* $= MoO$, als Hydrat schwarz, ist eine schwache Basis; das *Vanadiumoxydul* $= VO$ ist schwarz und geht weder mit Säuren noch Alkalien Verbindungen ein. — Das *Chromoxyd* $= Cr^2O^3$ gehört zu den intermediären Oxyden, welche auch bei den übrigen Metallen dieser Abtheilung vorkommen.

Wenn man Molybdän oder Wolfram im Chlorgase erhitzt, so verbrennen sie unter Aufnahme von 2 At. Chlor. Beide Chloride sind leicht schmelzbar und flüchtig, in diesem Zustande ein intensiv dunkelrothes Gas bildend. Das *Molybdänchlorid* condensirt sich zu schwarzgrauen, vollkommen dem Iod ähnlichen Krystallen, das *Wolframchlorid* zu rothen Nadeln; nur das erstere löst sich ohne Zersetzung im Wasser. — Die analog zusammengesetzten Chloride des Chroms und Vanadiums erhält man durch Auflösen der Oxyde in Chlorwasserstoffsäure. Die Auflösung des ersteren ist roth, die des zweiten blau; beide lassen sich nicht ohne Zersetzung abdampfen. — Die früher für Superchloride, den Säuren analog zusammengesetzt, gehaltenen Verbindungen, welche man erhält, wenn man das Molybdän- und Wolframoxyd im Chlorgas erhitzt, oder saures chromsaures Kali mit Chlornatrium und rauchender Schwefelsäure destillirt, haben sich als Oxychloreta, oder als Verbindungen von 1 At. des früher angenommenen Superchlorids mit 2 At. der entsprechenden Säure ergeben.

Sie sind sämmtlich flüchtig und werden durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in eine der Sauerstoffsäuren dieser Metalle zerlegt. Aus $CrCl^3+2CrO^3$ und 3HO wird 3HCl und $3CrO^3$ u. s. w. — Ausser den angeführten Verbindungen kommt noch Cr^2Cl^3, MoCl und VCl vor.

Die Bromide dieser Metalle sind zum Theil noch ganz unbekannt, zum Theil nur unvollständig untersucht. — Unter den Iodiden kennt man nur *Molybdäniodür* = MoI und *Molybdäniodid* = MoI^2. Beide Verbindungen sind löslich, aber nicht sublimirbar; letzteres krystallisirt beim Abdampfen der wässrigen Lösung, und ist im durchgehenden Lichte roth, im reflectirten braun. — Die Fluoride, welche man durch

Auflösen der Oxyde in wässriger Flusssäure erhält, lassen sich nicht ohne Zersetzung abdampfen, und haben grosse Neigung, mit den Fluoriden der electropositiven Metalle Salze zu bilden. Besonders hervorgehoben zu werden verdient nur

Das *Chromsuperfluorid* (= CrF^3?), welches durch Destillation der wasserfreien chromsauren Salze mit Flussspath (= CaF) und rauchender Schwefelsäure in Gefässen von Blei oder Platin dargestellt wird. Es bildet ein rothes Gas, welches Glas angreift, und bei Berührung mit Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure zerfällt.

Beim Molybdän, Vanadium und Wolfram kommen zwei verschiedene Sulphide von der Zusammensetzung RS^2 und RS^3 vor. Vom Chrom kennt man nur eine Schweflungsstufe, = Cr^2S^3 mit Sicherheit. Dieselbe entsteht bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf weissglühendes Chromoxyd, ist dunkelgrau bis schwarz und nimmt beim Poliren einigen Metallglanz an. Auch die übrigen Schwefelmetalle bilden fast durchgehend dunkelbraune oder schwarze Pulver, unter welchen nur das Dreifachschwefelwolfram = WS^3 nicht ganz unauflöslich im Wasser ist.

Siebenzehntes Kapitel.

Die säurenbildenden Metalle des zweiten Ranges.

Zinn, Gold, Platin und Iridium (nebst Rhodium und Palladium).

Während die übrigen Metalle dieser Abtheilung, so wie die aus der vorigen hinzugezogenen, gewöhnlich gediegen, entweder für sich, oder mit anderen Metallen legirt, selten in Verbindung mit Nicht-Me-

tallen, wie z. B. *Tellurgold, Osmiumiridium,* nirgends aber oxydirt angetroffen werden, findet sich das Zinn fast ausschliesslich oxydirt als *Zinnstein* = SnO^2, selten geschwefelt im *Zinnkies.* Auch die übrigen chemischen Verhältnisse des Zinns sind abweichend, wie zunächst schon daraus hervorgeht, dass dasselbe zu den unedlen Metallen gehört, und selbst das oben im dreizehnten Kapitel angegebene Eintheilungsprincip, nach welchem das Zinn in diese Abtheilung gehört, ist nur in so weit gültig, als nur die höhere Schwefelungsstufe des Zinns (= SnS^2) im Schwefelwasserstoffammoniak löslich ist. Man könnte daher geneigt sein, das Zinn als Übergangsglied von den säurenbildenden Metallen zu den basenbildenden zwischen beide Abtheilungen zu stellen, wenn nicht die Gruppe der edlen Metalle durch eine solche Anordnung zerschnitten werden würde.

Das Zinn ist weiss, weich und geschmeidig, beim Biegen einen eigenthümlichen Laut von sich gebend, schmilzt bei 228°, und ist beim Ausschluss der Luft und einer sehr hohen Temperatur flüchtig. Spec. Gew. = 7,285.

Wird Zinn in Salpetersäure erhitzt, so verwandelt es sich in *Zinnoxyd* oder *Zinnsäure,* = SnO^2, ohne aufgelöst zu werden. Es bildet in diesem Zustand ein weisses Hydrat, welches beim Erhitzen sein Wasser verliert und oft einen Stich in's Gelbliche bekommt. Nach dem Glühen ist es in den Säuren ganz unauflöslich, und selbst das, auf die angeführte Weise erhaltene, Hydrat hat nur eine geringe Verwandschaft zu den Säuren; dagegen ist das Zinnoxydhydrat, welches man durch Fällung einer Auflösung von Zinnchlorid durch Ammoniak erhält, in den Säuren auflöslich. Mit den Alkalien verbindet es sich, sowohl auf nassem, als auch auf trocknem Wege, zu Salzen, die

im Wasser löslich sind. — Behandelt man das Zinn in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure oder in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es aufgelöst, indem es sich in *Zinnoxydul* = SnO verwandelt. Aus diesen Auflösungen fällt es durch Ammoniak als weisses Hydrat, das beim Ausschluss der Luft geglüht, sein Wasser verliert und eine schwarzbraune Farbe annimmt. Beim Zutritt der Luft wird das wasserfreie Oxydul durch glühende Körper entzündet, indem es zu Zinnoxyd verbrennt.

Die Zusammensetzung der Verbindungen des Zinns mit den Zündern entspricht den Oxyden.

Zinnchlorid = $SnCl^2$, entsteht beim Auflösen des Zinns in Königswasser, oder wasserfrei bei der Einwirkung von Chlor auf Zinnchlorür, und bildet im letzten Zustand eine farblose, flüchtige, stark rauchende Flüssigkeit, die mit $\frac{4}{3}$ Wasser zu einer festen, in der Wärme schmelzbaren Masse gesteht. — *Zinnchlorür* = SnCl, durch Erhitzen von Zinn in Chlorwasserstoffgas erhalten, ist grau, glänzend und von glasigem Bruch. In wasserhaltigen, farblosen Krystallen (= SnCl+3HO) bildet es sich beim Abdampfen der Auflösung des Zinns in Chlorwasserstoffsäure.

Zinnbromid = $SnBr^2$, und *Zinnbromür* = SnBr, entstehen auf analoge Weise, wie die Chloride. Ersteres bildet eine weisse, krystallinische, leicht schmelzbare, sublimirbare Masse, die an der Luft unbedeutend raucht; letzteres eine glänzende, grauweisse Masse, welche in der Hitze zu einem gelblichen Öl schmilzt, und deren Lösung beim Abdampfen gallertartig eintrocknet, ohne zu krystallisiren.

Zinniodid = SnI^2, bildet gelbe, seidenglänzende Krystalle; *Zinniodür* = SnI, eine rothbraune, durchscheinende, leicht schmelzende, sublimirbare, im Wasser lösliche Masse.

Zinnfluorid = SnF^2, ist nur in Form einer farblosen Auflösung bekannt, die beim Abdampfen unter Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure, in ein Oxyfluorid verwandelt wird, das eiweissartig gerinnt. *Zinnfluorür* = SnF, krystallisirt beim Abdampfen seiner Lösung in weissen glänzenden Prismen, die jedoch auch zu einer ähnlichen Zersetzung, wie das Fluorid, Neigung haben.

Schwefelzinn = SnS, ist eine bläulich graue, metallisch glänzende, strahlig-krystallinische Masse. — *Doppeltschwefelzinn* = SnS^2, auf nassem Wege bereitet, ist feucht schmutzig gelb und voluminös, nach dem Trocknen dunkler und auf dem Bruch glasig. Als *Musivgold*, auf trocknem Wege dargestellt, ist es goldgelb und besteht aus halbdurchsichtigen, glänzenden Schuppen. In der Rothglühhitze verliert das Doppeltschwefelzinn einen Theil seines Schwefels und verwandelt sich in Sn^2S^3 = SnS+SnS^2.

Das Selen bildet analoge Verbindungen mit dem Zinn. —

Die übrigen Metalle dieser Abtheilung gehören zu den edlen, und haben überdies die Eigenschaft mit einander gemein, dass sie erst bei hohen Temperaturen schmelzen; den Schmelzpunkt des Goldes schätzt man auf 32° W *), Platin, Iridium, Rhodium und Palladium schmelzen nur vor dem Knallgasgebläse. — Das Gold hat unter den gewöhnlichen Umständen im reflectirten Lichte die bekannte gelbe Farbe; im durchscheinenden Lichte sind sehr dünne

*) W bezeichnet die Grade des Pyrometers von Wedgwood. Nach diesem Physiker entspricht der erste Grad seines Pyrometers 598° C, und jeder folgende 72° mehr, so dass das Gold demnach bei 2830° C schmilzt Nach Guyton-Morveau hingegen befindet sich der erste Grad bei 270° C und jeder folgende beträgt nur 34° C.

Blättchen grün; als feines Pulver ist das Gold braun. Es ist ferner weich und geschmeidig; spec. Gew. = 19,2 — 19,4. — Das Platin ist lichtstahlgrau, im feinvertheilten Zustand grau bis schwarz; härter als Kupfer, dehnbar, jedoch weniger, als Gold und Silber. Es hat unter allen bekannten Körpern das grösste specifische Gewicht = 21,4 — 21,7. — Das Iridium hat die Farbe des Platins, ist indessen so spröde, dass es sich leicht pulvern lässt. Vor dem Knallgasgebläse geschmolzen zeigt es nach dem Erkalten doch im Innern Höhlungen, so dass sich sein specifisches Gewicht nicht mit Sicherheit bestimmen lässt. Es scheint etwas leichter, als Gold zu sein. — Das Rhodium bildet ein graues Pulver, das beim Zusammensintern silberweiss wird, und dessen spec. Gew. = 11,0 ist. — Das Palladium ähnelt dem Platin sehr; es ist dehnbar und eben so schwer schmelzbar, unterscheidet sich aber durch das geringere specifische Gewicht = 11,3 — 11,8.

Der indifferente Charakter dieser Metalle spricht sich in dem Verhalten derselben gegen die Säuren aus: Rhodium und Iridium werden von keiner Säure, selbst nicht von Königswasser, angegriffen, sondern nur durch Schmelzen mit Alkalien in Oxyde verwandelt. Auch das Chlor, wenn es über die erhitzten Metalle hingeleitet wird, verbindet sich nur dann mit dem Iridium und Rhodium, wenn diese Verbindung durch die Gegenwart einer kräftigen Chlorbasis, wie Chlorkalium und Chlornatrium, die hier eine disponirende Verwandtschaft ausüben, begünstigt wird. Gold und Platin werden nur von Königswasser aufgelöst; dagegen widersteht das erstere der Einwirkung der Alkalien, während das Platin, mit diesen auf trocknem Wege behandelt, eine unvollständige Oxydation erleidet. Das Palladium wird ebenfalls vom Königs-

wasser aufgelöst, jedoch auch, wiewohl schwieriger, von der Salpetersäure; beim Schmelzen mit Alkalien wird es weniger leicht, als Iridium und Rhodium, oxydirt.

Aus diesem Verhalten erhellt, dass es mit Schwierigkeiten verbunden ist, die Zündungsstufen dieser Metalle darzustellen. Dies gilt namentlich von den Oxyden, die oft durch die geringsten desoxydirenden Einflüsse reducirt werden. Die Verwandtschaft des Chlors ist kräftiger, und die Chloride sind weniger leicht zersetzbar, weil das Chlor ein geringeres Bestreben hat, als der Sauerstoff, in elastisch flüssiger Form aufzutreten. Da noch nicht alle Zündungsstufen dieser Metalle hinlänglich genau untersucht sind, so folgen hier die wichtigsten derselben in genetischer Ordnung.

Beim Auflösen des Goldes in Königswasser erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher beim Abdampfen *Goldchlorid* = Au^2Cl^3 in Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure in hellgelben Nadeln krystallisirt, die beim Erhitzen anfangs ihre Säure verlieren und eine dunkelrubinrothe Farbe annehmen, später $\frac{2}{3}$ ihres Chlors abgeben und sich in *Goldchlorür* = Au^2Cl verwandeln. Das letztere ist gelblich weiss, im Wasser unauflöslich und durch dasselbe, besonders beim Kochen, in Gold und Goldchlorid zersetzbar. — Wird die Lösung des Chlorids mit Magnesia versetzt, so fällt *Goldoxydhydrat* gemeinschaftlich mit etwas Magnesia zu Boden, die demselben durch Digestion mit Salpetersäure entzogen werden kann, da das Goldoxyd eine höchst unbedeutende Verwandtschaft zu den Säuren besitzt. Das Hydrat ist im feuchten Zustand hellgelb, getrocknet kastanienbraun; bei 100° verliert es sein Wasser, wird dabei schwarz und zugleich etwas reducirt. Das *Goldoxydul* = Au^2O

bildet sich in Gestalt eines grünen Pulvers, wenn man das Chlorür mit Kalilauge übergiesst. — *Goldbromid* bildet sich direkt bei der Einwirkung des wässrigen Broms auf Gold, und wird beim Erhitzen wiederum in seine Bestandtheile zerlegt. — Eine Verbindung von Iod mit Gold erhält man beim Kochen des fein zertheilten Goldes mit wässriger Hydriodsäure, der man von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure zusetzt. Beim Erkalten der filtrirten Auflösung setzt sich ein citronengelbes, glänzendes, krystallinisches Pulver ab, das beim Erhitzen sein Iod verliert. — Schwefel und Gold lassen sich nicht zusammenschmelzen; aus Goldchlorid und Schwefelwasserstoff erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft Au^2S^3 als ein schwarzes Pulver, das schon bei geringer Hitze den Schwefel verdampfen lässt. Selen verhält sich ähnlich zum Gold; Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon und Osmium verbinden sich direkt mit demselben.

Platin mit Königswasser gekocht giebt eine rothbraune Auflösung, die beim Abdampfen wasserhaltiges rothes Platinchlorid $= PtCl^2$ hinterlässt, das in gelinder Hitze wasserfrei und schwarzbraun wird, aber schon unterhalb der Temperatur des schmelzenden Zinns unter Verlust der Hälfte seines Chlors in grünlich graues, im Wasser unauflösliches Chlorür $= PtCl$ verwandelt wird. Aus diesem letzteren erhält man das *Platinoxydul* $= PtO$ auf ähnliche Weise, wie das Goldoxydul aus dem Goldchlorür, als ein schwarzes Pulver, das sich in Säuren meistens als Oxyd auflöst, während metallisches Platin zurückbleibt. Das *Platinoxyd* $= PtO^2$ ist im feuchten Zustand, wie es aus dem salpetersauren Platinoxyd durch Natron gefällt wird, ein helles, gelbbraunes Hydrat, gelinde getrocknet rostfarben, bis zum Verlust seines Wassers erhitzt, schwarzbraun. Es verbindet sich schwieriger

mit Säuren, als mit Basen. — Platin verbindet sich nicht direkt mit Brom, löst sich aber in salpetersäurehaltiger Bromwasserstoffsäure auf. — Iodkalium und Platinchlorid lassen beim Erwärmen Platiniodid als ein schwarzes, unlösliches Pulver fallen. — Fein zertheiltes Platin lässt sich mit Schwefel und Selen zusammenschmelzen; beide Verbindungen hinterlassen beim Kalziniren an der Luft reines Platin. Ein höheres Sulphid = PtS^2 erhält man auf nassem Wege durch doppelte Wahlverwandtschaft aus Platinchlorid und Schwefelwasserstoff in Form eines schwarzbraunen Pulvers. — Platin verbindet sich auch mit den übrigen Zündern und Halbzündern, selbst mit dem Bor und Kiesel, mit diesen letzteren jedoch nur im Entstehungszustande.

Die Zündungsstufen des Iridiums entsprechen den Formeln: IrZ, Ir^2Z^3, IrZ^2 und IrZ^3. — Unter den Oxyden ist das zweite oder das s. g. *Iridiumsesquioxydul* = Ir^2O^3 das beständigste, da es, ohne eine Zersetzung zu erleiden, bis zur Rothgluth erhitzt werden kann, während es vom Wasserstoff leicht, selbst in der Kälte reducirt wird. Es bildet ein schwarzes Pulver, hat keine Verwandtschaft zu den Säuren, wohl aber zu den stärkeren Basen, und entsteht daher auch, wenn Iridium unter dem Zutritt der Luft mit Kali geglüht wird. Das diesem Oxyd entsprechende *Iridiumsesquichlorür* = Ir^2Cl^3, bildet eine unkrystallisirbare, schwärzliche Masse, die sich im Wasser mit gelbbrauner Farbe löst, und mit den basischen Chloriden Salze bildet, die aber beim Kochen mit einem Überschuss der Basis in Verbindungen dieser letzteren mit *Iridiumchlorür* (= IrCl) und *Iridiumchlorid* ($= IrCl^2$) zerfallen. Dieses Verhalten erinnert wiederum an die oben bei den Erdmetallen ausgesprochene Ansicht, dass alle Verbindungen von der

Zusammensetzung R^2Z^3 als quaternär $= RZ + RZ^2$ zu betrachten sind. Die Chlorsalze, welche Iridiumchlorid enthalten, besitzen dieselbe Krystallform und Zusammensetzung, wie die entsprechenden Platinverbindungen. Das *Iridiumsesquichlorid* $= IrCl^3$ existirt nur in Verbindung mit Chlorbasen und ist den analogen Rhodiumverbindungen zum Verwechseln ähnlich. Auch das *Iridiumoxyd* $= IrO^2$, das sowohl mit den Säuren, als auch mit den Alkalien Verbindungen einzugehen scheint, ist in isolirter Form unbekannt. Das *Iridiumoxydul* $= IrO$, auf ähnliche Weise wie das Platinoxydul dargestellt, ist ein schwarzes, schweres Pulver, das nicht von Säuren, wohl aber vom Kali mit blauer oder purpurner Farbe aufgelöst wird. Das Hydrat desselben ist grünlich grau, und in Säuren und Alkalien löslich. Das *Iridiumsesquioxyd* $= IrO^3$ ist nur als bräunliches oder grünlich gelbes Hydrat, oder in Verbindung mit Basen bekannt. — Schwefel verbindet sich nicht direkt mit dem Iridium, wohl aber Phosphor zu einer grauen, dem metallischen Iridium ähnlichen Masse. — In der Natur kommen mehrere Verbindungen des Iridiums mit dem Osmium ($= IrOs$, $IrOs^3$ und $IrOs^4$) als Begleiter des Platinerzes vor.

Das Rhodium scheint sich ähnlich, wie das Iridium, in mehreren Verhaltnissen mit den Zündern zu verbinden. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist indessen noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Die beständigste dieser Verbindungen entspricht der Formel R^2Z^3. Das nach dieser Formel zusammengesetzte *Rhodiumchlorid* entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Rhodium mit Chlorkalium im Chlorgase. Es bildet in isolirter Form eine rothe, unkrystallinische, zerfliessliche Masse. Man erhält aus demselben das Oxydhydrat durch Fällen mit Kali in

rothbraunen, rostähnlichen Flocken, die sich in einem Überschuss des Fällungsmittels auflösen. Verschlossen erhitzt wird es unter Verlust seines Wassergehalts schwarz. — Beim schwachen Glühen an offener Luft verwandelt sich gepulvertes Rhodium durch Aufnahme von Sauerstoff in ein schwarzes Pulver, das durch völlige Rothglühhitze wiederum reducirt wird. Es scheint dies eine Verbindung von Oxyd mit einem, noch nicht isolirt dargestellten, Oxydul zu sein. — Schwefel und Rhodium lassen sich bei sehr hoher Temperatur zu einer graublauen Masse von metallischem Ansehen zusammenschmelzen.

Palladium verbindet sich in zwei bestimmten Verhältnissen (PdZ und PdZ^2) mit dem Sauerstoff und Chlor. — *Palladiumoxydul* = PdO, bildet sich beim Auflösen des Metalls in Salpetersäure, und wird aus der braunrothen Auflösung durch kohlensaure Alkalien als bräunliches Hydrat gefällt, das beim Erhitzen wasserfrei und schwarz wird. Das Hydrat löst sich sowohl in den Säuren, als in den Alkalien. *Palladiumchlorür* = PdCl, entsteht beim Auflösen des Metalls in Königswasser, und schiesst beim Abdampfen in braunrothen, wasserhaltigen Krystallen an. Es bildet mit basischen Chloriden Salze. Werden diese, z. B. Kaliumpalladiumchlorür = KCl+PdCl, in Königswasser aufgelöst, und zur Trockne abgedampft, so nimmt das Palladium noch 1 At. Chlor auf, indem sich $KCl+PdCl^2$ oder Kaliumpalladiumchlorid bildet. Es lässt sich eben so wenig, wie das *Palladiumoxyd* $= PdO^2$ in isolirter Form darstellen. — Schwefel und Palladium verbinden sich leicht unter Feuererscheinung zu einer leichtflüssigen, grauweissen, metallglänzenden, spröden Masse. Ähnlich verhält sich das Selen.

Zum Schlusse der Platinmetalle ist zu erwähnen, dass dieselben im fein vertheilten Zustand, wie sie

durch Reduktion ihrer Chlorverbindungen auf trocknem oder nassem Wege erhalten werden, die Fähigkeit haben, durch capillare Aufsaugung Gase mechanisch in sich zu verdichten. So ist der s. g. *Platinschwamm*, und noch mehr das *Platinschwarz* oder das auf nassem Wege reducirte Platin, als eine mechanische Verbindung von Platin und Sauerstoff zu betrachten, die diesem letzteren ihre oxydirenden Eigenschaften, wie z. B. die Entzündung des Wasserstoffgases, verdankt. Wird nämlich ein Strom von Wasserstoffgas auf den mit Sauerstoff geschwängerten Platinschwamm geleitet, so wird dies ebenfalls verdichtet, und dadurch zur Verbindung mit dem im Platinschwamm enthaltenen Sauerstoff fähig, da der Verbindung dieser beiden Grundstoffe bei ihrer grossen electrischen Differenz unter den gewöhnlichen Umständen nur ihre elastisch flüssige Form im Wege steht. Durch ihre Verbindung, so wie durch die Verdichtung des Wasserstoffgases wird Wärme entwickelt, welche den Platinschwamm zum Glühen bringt, und dadurch die weitere Verbindung (Verbrennung) des nachströmenden Wasserstoffgases mit dem Sauerstoff der Atmosphäre einleitet.

Abtheilung III.

Die Salze und Doppelsalze.

Achtzehntes Kapitel.

Von den Salzen und Doppelsalzen im Allgemeinen.

Mit dem Namen *Salz* belegte die ältere Chemie alle diejenigen Verbindungen, welche gewisse Eigenschaften, als Auflöslichkeit im Wasser, Krystallisirbarkeit, Durchsichtigkeit, Geschmack u. a. m, mit dem *Kochsalz,* das als Norm für alle übrigen galt, gemein hatten. Da in dieser Begriffsbestimmung das wesentlichste Moment jeder chemischen Klassifikation, die Art der Zusammensetzung, unberücksichtigt war, so mussten sich in der Klasse der Salze die verschiedenartigsten Verbindungen, wie z. B. die Borsäure, oder das s. g. sal sedativum Hombergi, mit dem borsauren Natron, dem Chlornatrium, dem Alaun u. s. w., also Säuren, Basen, Salze und Doppelsalze, in ein und derselben Klasse zusammenfinden, während andererseits wirkliche Salze, wie schwefelsaurer Baryt, kohlensaures Kali, theils wegen ihrer Unauflöslichkeit, theils wegen ihres Geschmacks u. s. w. von den Salzen ausgeschlossen wurden. Den Ansichten der neueren Chemie gemäss versteht man daher, wie bereits § 11 des allgemeinen Theils ausgesprochen wurde,

unter Salzen die Verbindungen der Säuren und Basen unter einander, also alle *quaternär* zusammengesetzten Körper.

Es ist ebenfalls bereits früher (§ 12) angegeben worden, dass unter den Salzen diejenigen am gewöhnlichsten sind, deren Säure und Basis ein und denselben Zünder enthalten, so dass man hiernach Sauerstoffsalze, Chlorsalze, Schwefelsalze u. s. w. zu unterscheiden hat. Die Sauerstoffsalze, welche lange Zeit für die einzigste Gruppe der Salze galten, und noch jetzt die Norm für alle übrigen Gruppen abgeben, sind bei weitem die wichtigsten. Erst im Jahr 1825 zeigte Berzelius, dass auch Schwefel, Selen und Tellur die Stelle des Sauerstoffs einnehmen und dadurch eigenthümliche Salzgruppen bilden könnten, und machte eine grosse Reihe von Schwefelsalzen bekannt. In der Folge wurde dieselbe Fähigkeit (besonders durch Bonsdorff und Boullay) auch an den Zündern des ersten Ranges nachgewiesen, obgleich sich die Schule des Berzelius noch gegenwärtig durch das Festhalten an ihren s. g. *Haloidsalzen*, wie sie die binären Verbindungen der Radikale mit den Zündern des ersten Ranges zum Unterschiede von den *Amphidsalzen* oder quaternären Salzen nennt, der Annahme jener Analogie zwischen den quaternären Verbindungen der Zünder des ersten Ranges mit den übrigen Salzen widersetzt. Vgl. das fünfte Kapitel. —

In den Salzen stehen die beiden nächsten Bestandtheile, Säure und Basis, entweder in einem gewissen stöchiometrischen Gleichgewicht, *Neutralsalze*, — oder einer der beiden Bestandtheile waltet vor, *saure* und *basische* Salze. Der Name Neutralsalz wurde ursprünglich nur solchen Salzen ertheilt, welche sich neutral gegen die Pflanzenpigmente verhielten, d. h.

die Farbe derselben ungeändert liessen, während andererseits die sauren Salze, eben wie die Säuren, blaue Pflanzenfarben röthen, die basischen hingegen, ähnlich wie die Alkalien, die gerötheten Farben wieder in Blau umändern mussten, um auf ihre Namen Anspruch zu haben. Weil aber diese Reaktion mehr von den Qualitäten der in den einzelnen Salzen enthaltenen Säure und Basis, als von deren stöchiometrischen Verhältnissen abhängt, so hat man mit Recht dies empirische Merkmal aufgegeben, und jenen Ausdrücken eine andere Bedeutung untergelegt. Man ging zunächst aus von denjenigen Salzen der Alkalien, auf welche die erwähnte ältere Definition der Neutralsalze am vollständigsten angewendet werden konnte, und nannte nun weiter alle übrigen Salze, die auf analoge Weise zusammengesetzt waren, unbekümmert um das Verhalten derselben gegen die Pflanzenfarben, ebenfalls Neutralsalze. Auf diese Weise fand sich, dass die Neutralsalze fast in allen Fällen auf je *ein* Atom des Zünders in der Basis, auch *ein* Atom Säure enthalten; so ist z. B. $FeO+SO^3$ neutrales schwefelsaures Eisenoxydul, und $Fe^2O^3+3SO^3$ neutrales schwefelsaures Eisenoxyd. (Da bei weitem die meisten Basen nur 1 Atom des Zünders enthalten, so bestehen die meisten Neutralsalze aus 1 Atom Basis und 1 Atom Säure.) Es ist hier jedoch in Erinnerung zu bringen, dass einzelne Säuren theils, wie z. B. die Phosphorsäure (s. S. 101) in verschiedenen isomerischen Zuständen, die sich durch eine verschiedene Sättigungscapacität von einander unterscheiden, vorkommen; theils, wie namentlich die Säuren des Arsens, eine vorwaltende Neigung, mehrere Atome Basis zu sättigen (arsensaures Natron $=2NaO+AsO^5$), an den Tag legen. Dieser Ausnahmen ungeachtet

darf man wohl nicht anstehen, jener Regel eine allgemeine Geltung zu verleihen, zumal da neuere Untersuchungen gezeigt haben, dass auch bei den Säuren des Arsens sich die Ausnahmen nicht so weit erstrecken, als man bisher angenommen hat *). Ist nun auf diese Weise das Verhältniss zwischen Säure und Basis im Neutralsalz festgestellt, so ergiebt sich die Bedeutung der sauren und basischen Salze von selbst, da das Vorwalten des einen oder andern Bestandtheils, von welchem Umstand der Name hergeleitet ist, immer auf das Verhältniss von Säure und Basis im Neutralsalz bezogen wird.

Um einen kurzen Ausdruck für dies letztere Verhältniss zu haben, nennt man die Zündermenge der Basis, welche 100 Gewichtstheile einer Säure sättigt, die *Sättigungscapacität* dieser Säure. So ist z. B. die Sättigungscapacität der Schwefelsäure 20; denn, da die allgemeine Formel für die neutralen schwefelsauren Salze $= RO + xSO^3$ ist, so erhält man die Proportion

$$xSO^3 : xO = SO^3 : O = 40 : 8 = 100 : 20.$$

Um die hier vorkommende Rechnung zu vermeiden, bezeichnet man die Sättigungscapacität einer Säure noch kürzer durch einen Bruch, zu welchem die Atomenmenge des Zünders in der Basis den Zähler, die Atomenmenge des Zünders in der Säure den Nenner hergiebt, wobei Zähler und Nenner immer auf den kleinsten Ausdruck gebracht werden. Demnach wäre die Sättigungscapacität der Schwefelsäure $= \frac{1}{5}$. Schlechthin bezieht sich also die Sättigungscapacität

*) So fand z. B. Simon (Pogg. Ann. XL. 434.) bei einer Analyse der arsenichtsauren Kalkerde, die durch doppelte Wahlverwandtschaft aus arsenichtsaurem Ammoniak und Chlorcalcium bereitet worden war, dass die Zusammensetzung derselben der Formel $CaO + AsO^5$, also jener allgemeinen Regel entsprach.

immer auf die Neutralsalze. Will man denselben Begriff auch für die sauren und basischen Salze auf ähnliche Weise bezeichnen, so muss dies ausdrücklich dabei bemerkt werden. Da in den sauren schwefelsauren Salzen doppelt so viel Schwefelsäure, als in den neutralen enthalten ist, so würde die Sättigungscapacität der Säure in den ersteren durch $\frac{1}{6}$ zu bezeichnen sein.

Die noch jetzt übliche Nomenklatur der Salze stammt aus einer Zeit her, wo man annahm, dass in allen Salzen Sauerstoff vorhanden sein müsse, und war somit von Anfang an nur auf die Sauerstoffsalze berechnet. Es können jedoch die, bei der Nomenklatur dieser letzteren befolgten, Grundsätze im Allgemeinen, wenigstens im Lateinischen, auch bei der Benennung der übrigen Salzgruppen zur Anwendung kommen. Um im Deutschen die Sauerstoffsalze zu bezeichnen, bildet man nämlich aus dem Namen der Säure ein Adjectiv und verbindet dies mit dem Namen der Basis; so nennt man eine Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 1 At. Bleioxyd ($PbO+SO^3$) schwefelsaures Bleioxyd, oder auch wohl kurzweg schwefelsaures Blei, weil es sich nach dem Binäritätsgesetz von selbst versteht, dass die Schwefelsäure nicht mit Blei, sondern mit Bleioxyd verbunden sein muss. Diesem letzteren Ausdruck entsprechend ist die in den meisten Pharmakopöen übliche lateinische Nomenklatur, nach welcher obige Verbindung Plumbum sulphuricum (statt oxydum plumbi sulphuricum) genannt wird. Gesetzt ferner, es wäre eine Verbindung von 2 oder 3 At. Schwefelsäure mit 1 At. Bleioxyd zu bezeichnen, so würde diese doppelt- oder dreifachschwefelsaures Bleioxyd, Plumbum bisulphuricum, P. trisulphuricum heissen. Wären umgekehrt 2 oder 3 At. Bleioxyd mit 1 At. Schwefelsäure verbunden, so

würde man dies durch halb- oder drittelschwefelsaures Bleioxyd ausdrücken, während man hier im Lateinischen in's Gedränge geräth, da man zwar das halbschwefelsaure Salz Plumbum semisulphuricum nennen, für das drittelschwefelsaure hingegen nicht ohne eine lästige Umschreibung einen Ausdruck finden könnte. Eben so wird die lateinische Nomenklatur schleppend, wenn in denjenigen Fällen, wo bei ein und demselben Radikal zwei basische Oxydationsstufen vorkommen, die Oxydulsalze von den Oxydsalzen zu unterscheiden sind; so würde z. B. das schwefelsaure Eisenoxydul Ferrum sulphuricum oxydulatum, das schwefelsaure Eisenoxyd Ferrum sulphuricum oxydatum heissen. Käme nun noch hinzu, dass letzteres Salz basisch wäre, so würde man dies nicht wohl anders, als durch den Ausdruck Ferrum sulphuricum oxydatum basicum bezeichnen können. Diesen Unzuträglichkeiten entgeht man durch Anwendung der zweiten lateinischen Nomenklatur, deren Gebrauch aus folgenden Beispielen erhellen wird:

$FeO + SO^3$ = Sulphas ferrosus, schwefelsaures Eisenoxydul.
$Fe^2O^3 + 3SO^3$ = „ ferricus, schwefelsaures Eisenoxyd.
$3FeO + SO^3$ = „ triferrosus, $\frac{1}{3}$ schwefels. Eisenoxydul.
$Fe^2O^3 + SO^3$ = „ triferricus, $\frac{1}{3}$ schwefelsaures Eisenoxyd.
$FeO + 2SO^3$ = Bisulphas ferrosus, doppeltschwefels. E.oxydul.
$Fe^2O^3 + 6SO^3$ = „ ferricus, doppeltschwefels. E.oxyd.

Wie aus der früher, im Kapitel vom Sauerstoff, auseinandergesetzten Nomenklatur der Sauerstoffsäuren und Basen erinnerlich ist, bezeichnet der Stamm der Namen die in Säure und Basis enthaltenen Radikale, während die Sauerstoffmenge in den Endsylben (*as* und *is*, *icus* und *osus*) ausgedrückt liegt. Wollte man daher diese Nomenklatur auch auf die übrigen Salzgruppen ausdehnen, so würde allgemein die *Zündermenge* durch jene Endsylb n, der Zünder selbst

hingegen durch eine Vorsylbe anzugeben sein. Die Verbindung $FeO+SO^3$ würde also genauer Oxysulphas ferrosus, dagegen die Verbindung $FeCl+SCl^3$ Chlorosulphas ferrosus heissen müssen, da eine Wiederholung der Vorsylbe bei dem Adjectiv (z. B. Oxysulphas oxyferrosus zum Unterschiede von der Verbindung $FeCl+SO^3$ = Oxysulphas chloroferrosus *) nach dem Satz (§ 12), dass die Salze in der Regel in Säure und Basis denselben Zünder enthalten, überflüssig ist. Immerhin könnte man auch bei den Sauerstoffsalzen die Vorsylbe Oxy weglassen, da das Interesse dieser so sehr vorwaltet, dass man unter Salzen schlechthin Sauerstoffsalze zu verstehen gewohnt ist. Die Namen Chlorosulphas ferrosus und Chlorosulphas ferricus können entweder durch chlorschwefelsaures Eisenchlorür und chlorschwefelsaures Eisenchlorid, oder, nach Analogie der von Berzelius eingeführten Nomenklatur der Schwefelsalze, durch schwefelchloriges Chloreisen und schwefelchloriges Eisenchlor übertragen werden. —

Die Bildung der Salze lässt sich unter folgende Gesichtspunkte bringen:

1. Der einfachste Fall ist offenbar derjenige, wo Säure und Basis beide gegeben sind, sich also nur zu verbinden brauchen. In diesem Fall kann in der Regel anstatt der isolirten Basis die Verbindung derselben mit der Kohlensäure angewendet werden, weil die schwache Kohlensäure fast allen übrigen Säuren ihren Platz abtritt und gasförmig entweicht. Diese Umgehung der reinen Basen ist aber aus dem Grunde

*) Dass hier zum Theil Verbindungen vorausgesetzt werden, die bis jetzt nicht in der Erfahrung nachgewiesen sind, kann nicht zum Vorwurf gereichen, weil eine biegsame Nomenklatur auch auf solche Fälle, die im Bereich der Möglichkeit liegen, im Voraus bedacht sein muss.

vortheilhaft, weil die letzteren in vielen Fällen schwieriger herzustellen sind, als ihre Verbindungen mit Kohlensäure.

2. Die Basis ist gegeben, während die Säure sich erst unter dem disponirenden Einfluss der Basis bildet.

a. Ein Theil der Basis tritt ihren Zünder an das Radikal der Säure ab. Aus $x+1MZ$ und $x+1R$ wird xMR und $MZ+RZ^x$. Vgl. die Bildung des chlorsauren Kalis S. 72. — Es versteht sich hierbei von selbst, dass sich R, als das electronegative Radikal einer Säure, gegen M, das electropositive Radikal einer Basis, als Zünder verhält. Vgl. § 11.

b. Die Basis erleidet keine Zersetzung, sondern der Zünder tritt von aussen hinzu. Aus MZ, R und xZ wird $MZ+RZ^x$. Vgl. die Bereitung des chromsauren Kalis S. 178.

3. Umgekehrt die Säure ist gegeben, und die Basis bildet sich erst unter dem disponirenden Einfluss der ersteren.

a. Ein Theil der Säure tritt einen Theil seines Zünders an das Radikal der Basis ab. Aus xM und $x+1RZ^{y+x}$ wird $x(MZ+RZ^{y+x})$ und RZ^y. Die niedrigere Oxydationsstufe RZ^y, zu welcher ein Theil der Säure RZ^{y+x} reducirt worden ist, entweicht bei diesem Process in der Regel gasförmig. Vgl. die Bildung des salpetersauren Kupferoxyds S. 51.

b. Die Säure erleidet keine Zersetzung, sondern der Zünder tritt von einer anderen Seite an das Radikal der Basis. Hierher gehören unter anderen die Fälle, wo ein Metall sich unter dem disponirenden Einfluss einer wasserhaltigen Säure $(Ac+HO)$ auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt. Aus M und $Ac+HO$ wird $MO+Ac$ und H. Vgl. die Bildung des schwefelsauren Zinkoxyds S. 41.

4. Es ist weder Säure noch Basis gegeben, sondern nur die beiden Radikale, so wie der gemeinschaftliche Zünder. In diesem Fall, der keine weitere Unterabtheilung zulässt, pflegen die beiden Radikale in Form einer binären Verbindung angewendet zu werden. Vgl. die Bildung des schwefelsauren Eisenoxyduls weiter unten.

Einige andere Darstellungsweisen werden gelegentlich weiter unten angeführt werden.

Die Verschiedenheit der Krystallform der Salze ist so gross, dass die Angabe derselben im Einzelnen der Krystallographie zu überweisen ist. Im Allgemeinen fesselt die Lehre von der *Isomorphie*, nach welcher gewisse Körper von analoger atomistischer Zusammensetzung, abgesehen von geringen Winkelverschiedenheiten, eine gleiche Krystallform annehmen, (z. B. die schwefelsauren und selensauren Salze,) besonders bei den Salzen das Interesse des Chemikers, weil diese eine grössere Neigung zum Krystallisiren zeigen, als die Elemente und binären Verbindungen. — Hinsichtlich der Farbe der Salze verdient hier im Allgemeinen hervorgehoben zu werden, dass diejenigen Salze, deren Radikale in Säure und Basis den Enden der Spannungsreihe, also resp. den Nicht-Metallen und leichten Metallen, angehören, meistens ungefärbt sind, während die Gegenwart einer Säure oder Basis, deren Radikal aus einem schweren Metall besteht, oftmals eine Färbung des Salzes zur Folge hat. — In Bezug auf die Zersetzbarkeit durch die Wärme unterscheiden sich die im Wasser unauflöslichen Salze durch grössere Feuerbeständigkeit von den löslichen, welche letzteren, mit Ausnahme der Alkalisalze, die eine feuerbeständige Säure enthalten, fast sämmtlich in der Glühhitze zersetzt werden. — Wird die Auflösung eines Salzes dem zer-

setzenden Einfluss der Volta'schen Säule unterworfen, so sammelt sich die Basis am negativen, die Säure am positiven Pol an, welche allgemeine Regel indessen, besonders durch die gleichzeitig erfolgende Wasserzersetzung und die dadurch hervorgerufene chemische Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen des Wassers und des Salzes, einige Modificationen erleidet. —

In Bezug auf die Doppelsalze möge hier nur noch zu dem, was im allgemeinen Theil § 12 über dieselben gesagt worden ist, die Bemerkung hinzugefügt werden, dass vorzüglich die Salze derjenigen Basen, die nach der Formel R^2Z^3 zusammengesetzt sind, Neigung haben, sich mit anderen Salzen, deren Basis nur 1 Atom des Zünders enthält, zu Doppelsalzen zu vereinigen, die dann meistens leicht krystallisiren, obgleich diese Eigenschaft bei jenen ersteren Salzen im isolirten Zustand nur in geringem Grade angetroffen wird. So ist z. B. der s. g. *Alaun* oder das schwefelsaure Thonerde-Kali $= (KO+SO^3)+(Al^2O^3+3SO^3)$ in Verbindung mit Wasser leicht in Oktaedern krystallisirbar, während die schwefelsaure Thonerde für sich im höchsten Grade zerfliesslich ist. — Unter den übrigen Doppelsalzen dürften vielleicht manche, den Gesetzen der Isomorphie gemäss, nur als einfache Salze zu betrachten sein, indem die für dieselben übliche allgemeine Formel $(RZ+Ac)+(\mathit{R}Z+Ac)$ mit der Formel $\left.\begin{matrix}R\\\mathit{R}\end{matrix}\right\}Z+Ac$ zu vertauschen sein würde, in welcher mit R und *R* zwei isomorphe Radikale bezeichnet werden, die daher im Stande sind, sich gegenseitig so zu vertreten, dass die relativen Quantitäten von R und *R* gegen einander in jedem möglichen Verhältniss stehen können, wenn nur ihre gemeinschaftliche Grösse in einem richtigen stöchiome-

trischen Verhältniss zu Z steht. Wäre z.B. R = L, R = Na und Z = O, so würde ein jeder Gewichtstheil von L durch 3 Gewichtstheile von Na ersetzt werden können, da das Mischungsgewicht des Natriums dreimal so gross, wie das des Lithiums ist. Mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff könnten daher 7 Gewichtstheile L und 3 Gewichtstheile Na, oder 6 Gewichtstheile L und 6 Gewichtstheile Na u. s. f. verbunden sein.

Da eine vollständige Aufzählung und Beschreibung der zahlreichen, bis jetzt dargestellten, Salze nicht in dem Plan dieser Schrift liegt, so folgen hier nur die allgemeinen Eigenschaften der vorzüglichsten Salzgruppen, indem nur ausnahmsweise hin und wieder einzelner Salze, an welche sich ein besonderes theoretisches oder praktisches Interesse knüpft, gedacht werden wird.

Neunzehntes Kapitel.

Sauerstoffsalze.

1. Allgemeine Eigenschaften derselben, welche von der Säure abhängen.

Die überchlorsauren Salze

sind fast sämmtlich, mit Ausnahme des Kali- und Ammoniaksalzes, die nur wenig im Wasser löslich sind, geneigt an der Luft zu zerfliessen. Die Überchlorsäure bildet nur Neutralsalze, in welchen ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{7}$ beträgt. In der Gluhhitze zerfallen diejenigen, in denen das Radikal der Basis eine starke Verwandtschaft zum Chlor hat, wie bei den Alkalien, in Chlormetalle und Sauerstoff, während bei den übrigen das Oxyd zurückbleibt, und die Überchlorsäure

sich in ihre beiden Bestandtheile zersetzt. Weder schweflichte Säure, noch Salzsäure entwickeln aus den überchlorsauren Salzen Chlor.

Überchlorsaures Kali = KO+ClO^7. Die Bereitung s. S. 73. Krystallisirt in geraden rhombischen Säulen; löst sich in 80 Theilen Wasser von 10°, viel leichter in heissem; nicht in Weingeist. Zersetzt sich erst über 400° in Chlorkalium und Sauerstoffgas (46 p. C.), ohne vorher zu schmelzen.

Die chlorsauren Salze

sind sämmtlich löslich, und zwar zum Theil luftbeständig und leicht krystallisirbar, wie die chlorsauren Alkalien, und das Baryt-, Strontian-, Bleioxyd- und Silberoxydsalz, zum Theil zerfliesslich, wie die meisten übrigen. Es existiren nur Neutralsalze, in welchen die Sättigungscapacität der Säure $\frac{1}{5}$ beträgt. In der Hitze verhalten sie sich ähnlich, wie die überchlorsauren Salze, daher man sich häufig des chlorsauren Kalis, wie oben beim Sauerstoff angeführt wurde, zur Darstellung des Sauerstoffgases bedient. Sie haben grosse Neigung, ihren Sauerstoff an andere brennbare Körper abzutreten, und detoniren daher schon beim blossen Druck mit Phosphor und Schwefel. Zum Unterschiede von den vorhergehenden werden die chlorsauren Salze auf Zusatz von schwefelichter Säure und Salzsäure unter Entwicklung von Chlor zersetzt.

Chlorsaures Kali = KO+ClO^5. Die Bereitung beruht entweder auf dem S. 72 auseinandergesetzten Vorgang, oder man leitet Chlorgas durch ein mit Wasser angerührtes Gemenge von Chlorkalium und Ätzkalk; aus KCl, 6CaO und 6Cl wird 6CaCl und KO+ClO^5. Krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, die in der Regel tafelförmig ausgebildet sind;

löst sich in 17 Theilen Wasser von der gewöhnlichen Temperatur, viel leichter in heissem Wasser; sehr schwer in Weingeist. In gelinder Hitze schmilzt es ohne Zersetzung, bei höheren Hitzegraden erleidet es die S. 36 und 73 angeführten Zersetzungen.

Die unterchlorichtsauren Salze

sind theils nur im Zustand wässriger Lösungen bekannt, die sich beim Abdampfen in chlorsaure Salze und Chlormetalle zerlegen, theils in Form unkrystallinischer Pulver, und zwar gewöhnlich gemengt mit Chlormetallen. Sie haben sowohl in fester, als auch in flüssiger Form sehr wenig Bestand; sie riechen beständig nach Chlor, indem sie schon durch die Kohlensäure der Atmosphäre zersetzt und allmälig in kohlensaure Salze verwandelt werden. Ihre Auflösungen werden durch salpetersaures Silberoxyd anfangs weiss (Chlorsilber), später auf vermehrten Zusatz schwarz (Silberhyperoxyd) gefallt; durch salpetersaures Bleioxyd entsteht anfangs ein weisser Niederschlag (Chlorblei), der bald in gelbes Bleihyperoxyd übergeht.

Unterchlorichtsaurer Kalk = CaO+ClO kommt im Handel unter dem Namen *Chlorkalk* vor, und wird bereitet, indem man Chlorgas über Kalkhydrat, das in einer dünnen Lage ausgebreitet ist, hinleitet. Aus 2CaO+Aq und 2Cl wird CaO+ClO & CaCl+Aq *). Der Chlorkalk ist also ein mechanisches Gemenge von unterchlorichtsaurem Kalk mit Chlorcalcium. Bei dieser Bereitung muss Sorge dafür getragen werden, dass die Wärme, welche bei der chemischen Wech-

*) Millon betrachtet den Chlorkalk als eine den Hyperoxyden entsprechende Verbindung, in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist, indem CaCl+CaO+ClO = 2(CaO+Cl). Vergl. Ann. der Chem. und Pharm. XXXII 119.

selwirkung zwischen Chlor und Kalk frei wird, nicht 30° erreicht, weil in diesem Fall eine Zersetzung des Chlorkalks eintritt, in Folge deren chlorsaurer Kalk gebildet wird, denn $3(CaO+ClO)=2CaCl \& CaO+ClO^5$. Der Chlorkalk bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches schwach nach Chlor riecht, weil es, namentlich im feuchten Zustand, durch die Kohlensäure der Atmosphäre, unter Entwicklung von Chlorgas, allmälig fast ganz in kohlensauren Kalk verwandelt wird. Chlorkalk, welcher frei von Ätzkalk ist, löst sich in ungefähr 12 Theilen Wasser. Wird diese Auflösung mit kohlensaurem Natron versetzt, so scheidet sich kohlensaurer Kalk ab, und man erhält

Unterchlorichtsaures Natron = NaO+ClO, gemengt mit Chlornatrium in wässriger Lösung, die theils als Bleichmittel, theils als Reagenz häufige Anwendung findet.

Die bromsauren Salze

verhalten sich im Allgemeinen ähnlich, wie die chlorsauren, mit denen sie auch in der Zusammensetzung übereinkommen. Das bromsaure Silberoxyd und Quecksilberoxydul ist unlöslich, das Bleioxydsalz schwer löslich; alle übrigen lösen sich leicht in Wasser.

Die überiodsauren Salze

sind noch wenig untersucht. Versetzt man eine Auflösung von iodsaurem Natron mit kaustischem Natron, und lässt auf das Gemenge Chlor einwirken, so scheidet sich basisches überiodsaures Natron als ein schweres krystallinisches Pulver aus. Wird dasselbe in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt, so scheidet sich überiodsaures Silberoxyd aus, das, in warmer Salpetersäure gelöst, beim Erkalten krystallisirt.

Die iodsauren Salze

sind fast sämmtlich schwer löslich oder unauflöslich; nur das Kali- und Natronsalz löst sich schon in 14 Theilen Wasser. In der Rothglühhitze werden diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, in Iodmetalle verwandelt, während sich der Sauerstoff der Säure und Basis verflüchtigt; bei den übrigen entweichen beide Bestandtheile der Säure, und die Basis bleibt zurück. Schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure scheiden aus den iodsauren Salzen das Iod ab.

Die cyansauren Salze.

können beim Ausschluss der Luft geglüht werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden, dagegen haben sie grosse Neigung, bei Berührung mit Wasser unter Entwicklung von Ammoniak in kohlensaure Salze überzugehen; die unlöslichen, wie das cyansaure Silber- und Bleioxyd, jedoch weniger, als die löslichen.

Cyansaures Kali $= KO+CyO = KO+NC^2O$, bildet sich beim Zusammenschmelzen der meisten schwereren Metalloxyde mit Cyankalium unter Reduktion des Metalls. Aus $2MO$ und KCy wird $KO+CyO$ und M. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Salz in farblosen, durchsichtigen Blättchen, die in Berührung mit Wasser in kohlensaures Kali und Ammoniak übergehen. Aus $KO+NC^2O$ und $4HO$ wird $KO+CO^2$ und H^4NO+CO^2.

Die schwefelsauren Salze,

welche ein Alkali des ersten oder zweiten Ranges zur Basis haben, werden in der Hitze nicht zersetzt; die übrigen verlieren ihre Säure, indem der grösste Theil derselben in Sauerstoff und schweflichte Säure

zerfällt, und ein geringer Antheil im wasserfreien Zustand übergeht. Die Sättigungscapacität in den Neutralsalzen ist $\frac{1}{3}$. Diese, so wie die sauren schwefelsauren Salze, sind mit Ausnahme des Baryt-, Strontian-, Bleioxyd- und Kalksalzes, im Wasser leicht löslich, während die basisch schwefelsauren Salze fast alle unauflöslich sind. Die schwefelsauren Salze werden dadurch von allen übrigen unterschieden, dass ihre Lösungen mit Barytsalzen weisse, pulverförmige Niederschläge von schwefelsaurem Baryt bilden, welcher in Säuren und Alkalien unauflöslich ist. Unter den Neutralsalzen lösen sich nur einige wenige, deren Basis mehr, als 1 At. Sauerstoff enthält, wie z. B. das schwefelsaure Eisenoxyd ($= Fe^2O^3+3SO^3$) im Weingeist; daher denn die meisten Auflösungen der schwefelsauren Salze, wenn sie nicht allzu verdünnt sind, durch Zusatz von starkem Alkohol getrübt werden.

Schwefelsaures Kali $= KO+SO^3$, erhält man als Nebenprodukt bei der Destillation der Salpetersäure. Vgl. S. 50. Krystallisirt in rhombischen Oktaedern, die durch Abstumpfung der scharfen Kanten meistens das Ansehn von doppeltsechsseitigen Pyramiden erhalten. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, luftbeständig und schmelzen in der Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. Löslich in 10 Theilen Wasser.

Saures schwefelsaures Kali $= KO+2SO^3+HO$, wird ebenfalls bei der Destillation der Salpetersäure erhalten, wenn auf 1 At. Salpeter 2 At. Schwefelsäure angewandt werden. Farblose, seidenglänzende Schuppen, die erst in der Glühhitze ihren zweiten Antheil Schwefelsäure verlieren, und deren wässrige Lösung beim Verdunsten das neutrale Salz anschiessen lässt.

Schwefelsaures Natron $= NaO+SO^3+10HO$, wird als Nebenprodukt bei manchen chemischen Processen,

namentlich bei der Chlorbereitung (S. 68) und der Destillation der Chlorwasserstoffsäure (S. 76) gewonnen. Krystallisirt in grossen, durchsichtigen, farblosen, schiefen rhombischen Säulen, welche leicht an der Luft verwittern, und dabei ihren ganzen Wassergehalt einbüssen. Die Löslichkeit des krystallisirten Salzes im Wasser ist je nach der Temperatur des letzteren sehr verschieden: bei 0° erfordert es 8 Th., bei 18° 2 Th. und bei 33° nur $\frac{1}{3}$ Th. Wasser. Das wasserfreie Salz krystallisirt in rhombischen Oktaedern.

Die schweflichtsauren Salze

verwandeln sich, wenn sie verschlossen erhitzt werden, in ein schwefelsaures Salz und in Schwefelmetall. Aus $4(NaO+SO^2)$ wird $3(NaO+SO^3)$ und NaS. Das Kali- und Natronsalz ist leicht löslich, die übrigen sind im neutralen Zustand unauflöslich; durch einen Überschuss von Säure werden sie indessen gelöst, und gehen alsdann, der Luft ausgesetzt, durch Aufnahme von Sauerstoff in schwefelsaure Salze über. Die Sättigungscapacität der Säure im Neutralsalz $= \frac{1}{2}$. Die schweflichtsauren Salze werden leicht an dem Geruch der schweflichten Säure erkannt, welche durch stärkere Säuren (namentlich durch Schwefelsäure) ausgetrieben wird. Kocht man dieselben mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht, wenn die Auflösung nicht zu verdünnt ist, ein rother krystallinischer Niederschlag von schweflichtsaurem Kupferoxydul.

Schweflichtsaures Natron $= NaO+SO^2+10HO$, bildet grosse, vierseitige, mit 2 Flächen zugeschärfte Prismen, die leicht an der Luft verwittern, und dabei zum Theil in schwefelsaures Natron übergehen. In 4 Th. kaltem Wasser löslich. Es existirt auch ein saures Salz von der Zusammensetzung $NaO+2SO^2+HO$, das allmälig an der Luft schweflichte Säure verliert.

Die unterschweflichtsauren Salze

erleiden beim Erhitzen eine ähnliche Veränderung, wie die vorhergehenden; sie sind fast alle auflöslich, mit Ausnahme des Barytsalzes, und beständiger, als die schweflichtsauren Salze, da sie eine geringere Neigung zeigen, sich durch Aufnahme von Sauerstoff in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Zersetzt man dagegen dieselben durch eine stärkere Säure, so zerfällt die freigewordene unterschweflichte Säure in sehr kurzer Zeit in schweflichte Säure und Schwefel. Sie bilden sich auf mehrfache Weise, z. B. wenn man die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes, wie des schweflichtsauren Natrons, mit Schwefel kocht. Aus $NaO+SO^2$ und S wird $NaO+2SO$. Nach dieser Formel muss man das Salz wie ein saures betrachten, obgleich man auch auf anderen Wegen immer unterschweflichtsaure Salze von analoger Zusammensetzung erhält; denn, obgleich sich z. B. Zink oder Eisen in wässriger schweflichter Säure ohne Gasentwicklung auflöst, so dass man erwarten sollte, es habe sich ein Salz entsprechend der Formel $ZnO+SO$ (= Zn und SO^2) gebildet, so lehrt doch die Erfahrung, dass die Auflösung schweflichtsaures und unterschweflichtsaures Zinkoxyd (oder Eisenoxydul), und zwar in einem solchen Verhältniss enthält, dass in beiden Salzen eine gleiche Menge Basis vorhanden ist. Aus 2Zn und $3SO^2$ wird demnach $ZnO+SO^2$ und $ZnO+2SO$. Aus diesem Grunde, und weil mehrere unterschweflichtsaure Salze, wenn sie in Wasser gelöst und bis zum Sieden erhitzt werden, Schwefel in Menge absetzen, so wie ferner wegen des Umstandes, dass das Schwefelquecksilber (HgS) das unterschweflichtsaure Natron zersetzt, indem sich unterschweflichtsaures Quecksilber bildet, und Natron frei wird, — verdient die Meinung Gay-Lussac's Beachtung,

nach welcher die unterschweflichtsauren Salze als schwefelsaure Sulphide zu betrachten sind. ($NaO+2SO = NaS+SO^3$.) — Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den Lösungen dieser Salze einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen in schwarzes Schwefelsilber verwandelt.

Unterschweflichtsaures Natron = $NaO+2SO+5HO$ entsteht, wenn eine Auflösung von Ätznatron mit Schwefel gesättigt (aus $3NaO$ und $12S$ wird $NaO+2SO$ und $2NaS^5$) und darauf mit einer Lösung von schwefllichtsaurem Natron vermischt wird [aus $2NaS^5$ und $8(NaO+SO^2)$ wird $2NaS$ und $8(NaO+2SO)$]. Durch Umkrystallisiren wird das unterschweflichtsaure Natron vom gleichzeitig gebildeten Schwefelnatrium getrennt. Krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, welche luftbeständig, und leicht löslich in Wasser sind.

Die unterschwefelsauren Salze

sind ohne Ausnahme im Wasser auflöslich, im Alkohol dagegen meistens unauflöslich, und werden in der Hitze leicht in neutrale schwefelsaure Salze verwandelt, indem schweflichtsaures Gas entweicht. Aus $BaO+S^2O^5$ wird $BaO+SO^3$ und SO^2; so dass die Sättigungscapacität der Säure in den Neutralsalzen $= \frac{1}{5}$ ist. Durch den Sauerstoff der Atmosphäre erleiden sie keine Veränderung. Werden sie in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, so verwandeln sie sich in schwefelsaure Salze und Schwefelsäure. Die meisten krystallisiren leicht beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösungen.

Unterschwefelsaurer Baryt = $BaO+S^2O^5+2HO$ krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in farblosen, glänzenden, schiefen rhombischen Säulen,

die luftbeständig, und in 4 — 7 Th. Wasser löslich sind. Bei einer Temperatur unter 5° schiessen aus der wässrigen Lösung grosse rhombische Oktaeder mit 4 At. Krystallwasser an, welche an der Luft verwittern.

Die geschwefelten unterschwefelsauren Salze

scheinen grösstentheils auflöslich zu sein, und fällen die Quecksilberoxydulsalze schwarz (Schwefelquecksilber?), die Quecksilberoxydsalze weiss (schwefelsaures Quecksilberoxydul?), salpetersaures Silberoxyd gelblich weiss, bald schwarz werdend.

Die doppeltgeschwefelten unterschwefelsauren Salze

fällen Zinnchlorür, Quecksilberchlorid und Silberoxydsalze mit weisser, Quecksilberoxydulsalze mit gelber Farbe. Der Silberniederschlag wird sehr bald schwarz.

Die selensauren Salze

sind den schwefelsauren so sehr ähnlich, dass die einzelnen Arten derselben kaum von den entsprechenden schwefelsauren unterschieden werden können. Der Hauptunterschied besteht darin, dass die ersteren durch anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor in selenichtsaure Salze verwandelt werden, während die schwefelsauren Salze dadurch keine analoge Zersetzung erleiden.

Die selenichtsauren Salze,

welche ein Alkali zur Basis haben, sind sämmtlich im Wasser auflöslich, die Neutralsalze der übrigen Basen dagegen unlöslich oder schwer löslich. Die Sättigungscapacität der Säure in den Neutralsalzen beträgt $\frac{1}{2}$. Ausser diesen kommen bei den Alkalien

und alkalischen Erden auch saure Salze mit dem doppelten Säuregehalt, und bei den ersteren auch noch solche vor, welche die vierfache Säuremenge der neutralen enthalten. Durch Zusatz von schweflichter Säure wird das Selen aus diesen Salzen gefällt.

Die tellurichtsauren Salze

sind mit Ausnahme derjenigen, welche ein Alkali enthalten, wenig oder gar nicht im Wasser löslich.

Die phosphorsauren Salze

bilden vorzüglich drei verschiedene Gruppen, in denen die Sättigungscapacität der Säure resp. $\frac{1}{5}$, $\frac{2}{5}$ und $\frac{3}{5}$ beträgt. Vgl. S. 101. Ausser diesen kommen noch anders zusammengesetzte, theils saure, theils basische, phosphorsaure Salze vor. Die phosphorsauren Salze zeichnen sich grösstentheils durch Feuerbeständigkeit aus, erleiden aber in der Hitze zum Theil eine Veränderung ihrer Eigenschaften, wie bei dem phosphorsauren Natron gezeigt werden soll. Unter den neutralen phosphorsauren Salzen sind nur die Alkalisalze auflöslich; bei hinreichendem Säureüberschuss lösen sich indessen alle phosphorsauren Salze, während mehrere der pyrophosphorsauren auch dann unlöslich sind. Die gewöhnlichen phosphorsauren Salze erzeugen mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $3PbO+PO^5$, welcher vor dem Löthrohr leicht zu einer farblosen Perle schmilzt, die beim Erkalten unklar wird und krystallisirt. Die Salze der alkalischen Erden bilden mit den Lösungen neutraler phosphorsaurer Salze weisse Niederschläge, welche in Säuren leicht löslich sind. Vom Verhalten der phosphorsauren Salze gegen salpetersaures Silberoxyd wird beim phosphorsauren Natron die Rede sein.

Phosphorsaures Natron = $2NaO+PO^5+25HO$, welches meistens durch Sättigen der aus Knochen abgeschiedenen, ungeglühten Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt wird, enthält die gewöhnliche Phosphorsäure, oder diejenige Modifikation derselben, welche 3 At. Basis sättigt. Vgl. S. 101. Da in diesem Salz nur 2 At. Natron enthalten sind, so vertritt 1 At. Wasser die Stelle des dritten Atoms Basis, und ist daher fester gebunden, so dass das letzte Atom Wasser erst in der Glühhitze entweicht, während die übrigen 24 Atome schon bei einer Temperatur von 300° ausgetrieben werden. Das Salz krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, welche leicht verwittern, und in 4 Th. kaltem Wasser löslich sind. Die Lösung fällt das salpetersaure Silberoxyd gelb. — Wird das genannte phosphorsaure Natron durch Glühen von allem Wasser befreit, und nachmals wiederum in heissem Wasser gelöst und zum Krystallisiren gebracht, so erhält man schiefe rhombische Säulen, welche nur 10 At. Wasser enthalten, und solches noch unterhalb der Glühhitze vollständig abgeben, also Paraphosphorsäure enthalten. Die Lösung fällt das salpetersaure Silberoxyd weiss. — Das metaphosphorsaure Natron endlich erhält man in Form eines durchsichtigen Glases, das keiner Krystallisation fähig ist, wenn

Phosphorsaures Natron-Ammoniak = $H^4NO+NaO+PO^5+9HO$, bis zum Glühen erhitzt wird, wobei Ammoniak und Wasser entweichen. Das Doppelsalz selbst wird dargestellt, indem man gewöhnliches phosphorsaures Natron und Salmiak in möglichst wenig heissem Wasser löst und krystallisiren lässt: aus $2NaO+PO^5$ und H^4NCl wird NaCl und $H^4NO+NaO+PO^5$. Das gleichzeitig gebildete Kochsalz wird durch

Umkrystallisiren entfernt. Das Doppelsalz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, die ziemlich luftbeständig sind. Dient als Löthrohrreagens.

Die phosphorichtsauren Salze

gehen leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in phosphorsaure über. Die Alkalisalze deliquesciren; mit den alkalischen Erden und übrigen Basen bildet die phosphorichte Säure schwerlösliche Salze. Im wasserhaltigen Zustand geglüht entwickeln die meisten Wasserstoffgas, bisweilen gemengt mit Phosphorwasserstoffgas, und hinterlassen ein phosphorsaures Salz. Die Sättigungscapacität der Säure in den Neutralsalzen ist $\frac{2}{3}$.

Die unterphosphorichtsauren Salze

sind alle leicht löslich, die der Alkalien zerfliesslich, die meisten übrigen wohlkrystallisirbar und luftbeständig. Die Sättigungscapacität der unterphosphorichten Säure ist $\frac{1}{1}$, da die Salze durch höhere Oxydation mittelst Salpetersäure in saure phosphorsaure Salze übergehen. Dagegen hinterlassen die meisten, wenn sie Wasser enthalten, beim Glühen ein neutrales phosphorsaures Salz, indem Phosphorwasserstoffgas entweicht. Aus $2(NaO+PO)$ und $3HO$ wird $2NaO+PO^5$ und H^3P.

Die arsensauren Salze

zeigen ähnliche Sättigungsverhältnisse, wie die phosphorsauren, und ein gleiches Verhalten gegen das Wasser; sie sind ebenfalls sehr feuerbeständig, erleiden aber, so viel bekannt ist, in der Hitze keine isomerische Modifikation. In den mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösungen der arsensauren Salze

Phosphorsaures Natron = $2NaO+PO^5+25HO$, welches meistens durch Sättigen der aus Knochen abgeschiedenen, ungeglühten Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt wird, enthält die gewöhnliche Phosphorsäure, oder diejenige Modifikation derselben, welche 3 At. Basis sättigt. Vgl. S. 101. Da in diesem Salz nur 2 At. Natron enthalten sind, so vertritt 1 At. Wasser die Stelle des dritten Atoms Basis, und ist daher fester gebunden, so dass das letzte Atom Wasser erst in der Glühhitze entweicht, während die übrigen 24 Atome schon bei einer Temperatur von 300° ausgetrieben werden. Das Salz krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, welche leicht verwittern, und in 4 Th. kaltem Wasser löslich sind. Die Lösung fällt das salpetersaure Silberoxyd gelb. — Wird das genannte phosphorsaure Natron durch Glühen von allem Wasser befreit, und nachmals wiederum in heissem Wasser gelöst und zum Krystallisiren gebracht, so erhält man schiefe rhombische Säulen, welche nur 10 At. Wasser enthalten, und solches noch unterhalb der Glühhitze vollständig abgeben, also Paraphosphorsäure enthalten. Die Lösung fällt das salpetersaure Silberoxyd weiss. — Das metaphosphorsaure Natron endlich erhält man in Form eines durchsichtigen Glases, das keiner Krystallisation fähig ist, wenn

Phosphorsaures Natron-Ammoniak = $H^4NO+NaO+PO^5+9HO$, bis zum Glühen erhitzt wird, wobei Ammoniak und Wasser entweichen. Das Doppelsalz selbst wird dargestellt, indem man gewöhnliches phosphorsaures Natron und Salmiak in möglichst wenig heissem Wasser löst und krystallisiren lässt: aus $2NaO+PO^5$ und H^4NCl wird NaCl und $H^4NO+NaO+PO^5$. Das gleichzeitig gebildete Kochsalz wird durch

Umkrystallisiren entfernt. Das Doppelsalz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, die ziemlich luftbeständig sind. Dient als Löthrohrreagens.

Die phosphorichtsauren Salze

gehen leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in phosphorsaure über. Die Alkalisalze deliquesciren; mit den alkalischen Erden und übrigen Basen bildet die phosphorichte Säure schwerlösliche Salze. Im wasserhaltigen Zustand geglüht entwickeln die meisten Wasserstoffgas, bisweilen gemengt mit Phosphorwasserstoffgas, und hinterlassen ein phosphorsaures Salz. Die Sättigungscapacität der Säure in den Neutralsalzen ist $\frac{2}{3}$.

Die unterphosphorichtsauren Salze

sind alle leicht löslich, die der Alkalien zerfliesslich, die meisten übrigen wohlkrystallisirbar und luftbeständig. Die Sättigungscapacität der unterphosphorichten Säure ist $\frac{1}{4}$, da die Salze durch höhere Oxydation mittelst Salpetersäure in saure phosphorsaure Salze übergehen. Dagegen hinterlassen die meisten, wenn sie Wasser enthalten, beim Glühen ein neutrales phosphorsaures Salz, indem Phosphorwasserstoffgas entweicht. Aus $2(NaO+PO)$ und $3HO$ wird $2NaO+PO^5$ und H^3P.

Die arsensauren Salze

zeigen ähnliche Sättigungsverhältnisse, wie die phosphorsauren, und ein gleiches Verhalten gegen das Wasser; sie sind ebenfalls sehr feuerbeständig, erleiden aber, so viel bekannt ist, in der Hitze keine isomerische Modifikation. In den mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösungen der arsensauren Salze

Die borsauren Salze

sind feuerbeständig, und mit Ausnahme derer, die ein Alkali zur Basis haben, schwer löslich. Die Borsäure hat grosse Neigung, mit den Basen saure Salze zu bilden, in denen ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{6}$ beträgt, während dieselbe in den Neutralsalzen $\frac{1}{3}$ (?) ausmacht. Befeuchtet man die borsauren Salze mit Schwefelsäure und übergiesst sie darauf mit Alkohol, so verbrennt dieser, wenn er angezündet wird, mit grüner Flamme.

Saures borsaures Natron = $NaO+2BO^3+10HO$, kommt in der Natur vor (S. 111), wird aber meistens durch Sättigen der Toskanischen Borsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, schiefen rhombischen Säulen, die ziemlich luftbeständig sind, und sich in 12 Th. kaltem Wasser lösen. Aus der heiss gesättigten Lösung schiessen beim Erkalten regelmässige Oktaeder an, welche nur 5 At. Wasser enthalten.

Die kieselsauren Salze

kommen so häufig und in solchen Massen auf der Erdoberfläche vor, dass sie den grössten Theil der uns bekannten Mineralien ausmachen. Die Sättigungscapacität in diesen Verbindungen ist sehr verschieden, denn man kennt wenigstens fünf Reihen von kieselsauren Salzen, in denen dieselbe resp. $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{6}$ beträgt. Über die Frage, welche von diesen Reihen die der Neutralsalze sei, ist man sich noch nicht ganz einig: Berzelius entscheidet sich für die dritte, Beudant für die erste, Kühn, so wie neuerdings L. Gmelin, für die zweite, und Dumas, obgleich er in seinem Lehrbuch der Annahme Beudant's folgt, hält es doch nicht für unwahrscheinlich, dass die Sättigungscapacität der Kieselsäure

in den Neutralsalzen $\frac{1}{4}$ beträge. Dies letztere Verhältniss, welches 4 At. Sauerstoff in der Kieselsäure voraussetzt, ist indessen unter allen das ungewöhnlichste, da es sich überhaupt in Zweifel ziehen lässt, ob die anorganische Chemie Säuren mit 4 At. Sauerstoff aufzuweisen hat. Für die erste Ansicht (Berzelius) spricht vorzüglich die Analogie der Kieselsäure mit der Borsäure, wogegen freilich der Einwurf gemacht werden könnte, dass auch die Borsäure durch BO oder BO^2, und nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, durch BO^3 zu bezeichnen sei. Auch lässt sich in der That die Zusammensetzung der meisten Silikate des Mineralreichs unter der Voraussetzung, dass die Kieselsäure = SiO^3 sei, leicht durch stöchiometrische Formeln ausdrücken, wenn gleich nicht in Abrede gestellt werden kann, dass die Annahme Beudant's, die im Übrigen gar keine Wahrscheinlichkeitsgründe für sich anführen kann, für diesen Zweck am bequemsten ist; daher dieselbe denn auch besonders unter den Mineralogen Aufnahme gefunden hat, während von den meisten Chemikern der Berzelius'schen Annahme der Vorzug ertheilt wird. Zu Gunsten der Kühn'schen Annahme hat kürzlich L. Gmelin den Beweis geführt, dass die Formeln der meisten Silikate ein einfacheres Ansehn erhalten, wenn man die Kieselsäure als SiO^2 betrachtet. Die endliche Entscheidung dieser Frage wird davon abhängen, ob auch die Formeln der borsauren Salze an Einfachheit gewinnen, wenn die Borsäure mit BO^2 bezeichnet wird, weil die Analogie zwischen Bor und Kiesel zu sicher festgestellt ist, als dass die eine Formel ohne die andere geändert werden dürfte. — Die kieselsauren Salze sind, mit Ausnahme der kieselsauren Alkalien, unauflöslich, und werden, wenn sie auf nassem Wege entstanden sind,

leicht durch Säuren zersetzt. Die zahlreichen, auf trockenem Wege entstandenen, fossilen kieselsauren Salze sind dagegen bei weitem beständiger, indem sie theils nur durch die starkeren und concentrirten Säuren angegriffen werden, theils auch der Einwirkung dieser widerstehen, und daher zum Behuf der Analyse zuvor durch Zusammenschmelzen mit Alkalien aufgeschlossen werden müssen.

Die titansauren Salze

sind im Wasser unauflöslich; dagegen scheinen sie alle, wenigstens nachdem sie durch Pulvern und Schlämmen in einen fein zertheilten Zustand gebracht worden sind, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöslich zu sein. Werden diese Auflösungen gekocht, so scheidet sich die Titansäure aus, und ist alsdann fast unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure.

Die tantalsauren Salze

sind noch wenig untersucht. Das tantalsaure Kali ist im Wasser löslich, wird aber schon durch die Kohlensaure der Atmosphäre zersetzt.

Die chromsauren Salze,

welche ein Alkali zur Basis haben, sind löslich; im neutralen Zustand gelb, im sauren roth. Auch die übrigen chromsauren Salze haben gewöhnlich eine gelbe oder rothe Farbe, sind aber zum Theil im Wasser und oft auch in verdünnten Säuren unauflöslich. Die Lösungen der chromsauren Salze nehmen auf Zusatz von schwefllichter Säure (in der Siedhitze auch auf Zusatz mehrerer organischen Säuren) eine grüne Farbe an, weil die Chromsäure unter diesen Umständen zu Chromoxyd reducirt wird. Die chromsauren Alkalien werden durch salpetersaures Quecksilberoxy-

dul und Silberoxyd roth, durch salpetersaures Bleioxyd gelb gefällt.

Chromsaures Kali = $KO+CrO^3$, bildet hellgelbe, durchscheinende, in der Form genau mit dem schwefelsauren Kali übereinstimmende Krystalle, die leicht löslich in Wasser sind. Man erhält dies Salz, wenn

Saures chromsaures Kali = $KO+2CrO^3$, dessen Bildung oben S. 178 angegeben worden ist, mit kohlensaurem Kali neutralisirt wird. Das saure Salz krystallisirt in grossen, rothgelben, durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, die luftbeständig und in 10 Theilen kaltem Wasser löslich sind.

Chromsaures Bleioxyd = $PbO+CrO^3$, erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft aus löslichen Bleisalzen und chromsaurem Kali in Form eines krystallinischen, hellgelben Pulvers, das in der Glühhitze schmilzt, und nach dem Erkalten eine bräunliche, auf dem Bruch faserige Masse darstellt.

Die molybdänsauren Salze

sind mit Ausnahme der alkalischen unauflöslich im Wasser, auflöslich in den meisten Säuren. Die letztere Auflösung wird durch Zink anfänglich blau gefärbt, indem die Säure eine theilweise Reduktion erleidet, welche Färbung allmälig durch Grün in Braun übergeht.

Saures molybdänsaures Ammoniak = $H^4NO+2MoO^3+HO$, bildet sich beim freiwilligen Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Molybdänsäure, und krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, schiefen rhombischen Säulen, die sich in Wasser unter Hinterlassung von Molybdänsäure lösen.

Die vanadiumsauren Salze

sind bei vorherrschender Säure immer oranienroth oder

gelb, im neutralen Zustand dagegen bisweilen farblos. Gewöhnlich gehen die gelben Salze durch Erwärmung in farblose über, welche Veränderung oft schon dann eintritt, wenn sie hinreichend lange sich selbst überlassen bleiben. Es ist bemerkenswerth, dass die meisten vanadiumsauren Salze, zum Unterschiede von den verwandten Salzgattungen, mehr oder weniger leicht im Wasser löslich sind.

Die wolframsauren Salze

verhalten sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit ähnlich wie die molybdänsauren, und zeigen eine ähnliche Reaktion mit Zink, jedoch geht die blaue Färbung nicht in Braun über.

Saures wolframsaures Ammoniak = $H^4NO+2WO^3+HO$, krystallisirt beim Verdunsten einer Auflösung von Wolframsäure in wässrigem Ammoniak in farblosen, luftbeständigen, rhombischen Nadeln, die in 25 Theilen Wasser löslich sind.

Die mangansauren Salze,

welche ein Alkali zur Basis haben, sind sämmtlich durch eine grüne Farbe ausgezeichnet. Die wässrige Lösung derselben wird durch Salzsäure unter Entbindung von Chlor entfärbt, indem sich Manganchlorür bildet. Die mangansauren Salze haben dieselbe Krystallform, wie die schwefelsauren und chromsauren Salze.

Mangansaures Kali = $KO+MnO^3$; bildet sich, wenn Manganoxyd oder Braunstein bei höherer Temperatur mit Kali, am besten unter Zusatz von chlorsaurem Kali behandelt wird. Aus $6MnO^2$, $6KO$ und $KO+ClO^5$ wird KCl und $6(KO+MnO^3)$. Der Rückstand, mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, giebt eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher sich beim Ver-

dunsten im luftleeren Raum grüne Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis absetzen. Eine Auflösung dieses Salzes, welche kein überschüssiges Kali enthält, verwandelt sich leicht unter Abscheidung von Manganhyperoxyd in übermangansaures Kali; aus $3MnO^3$ wird MnO^2 und Mn^2O^7.

Die übermangansauren Salze

sind ohne Ausnahme in Wasser löslich; das Silbersalz ist das schwerlöslichste, indem es 110 Th. Wasser erfordert; das Kalisalz erfordert 16 Theile, alle übrigen weniger. Sie sind weit beständiger, als die vorhergehenden, und unterscheiden sich von denselben durch eine intensiv rothe Farbe. Die meisten zerfliessen an der Luft. Sie sind den überchlorsauren Salzen isomorph.

Übermangansaures Kali = $KO+Mn^2O^7$, lässt sich auf ähnliche Weise, wie das mangansaure Kali, aber unter vermehrtem Zusatz von chlorsaurem Kali, darstellen; denn aus $4MnO^2$, $2KO$ und $KO+ClO^5$ wird KCl und $2(KO+Mn^2O^7)$.

Die eisensauren Salze

bilden sich unter ähnlichen Umständen, wie die beiden vorhergehenden Gruppen, und sind noch weniger stabil, als diese. Die Auflösung des eisensauren Kalis ist roth, und zersetzt sich sehr leicht, indem sie unter Entwicklung von Sauerstoffgas einen braunen Körper (vielleicht Eisenhyperoxyd?) fallen lässt.

Die kohlensauren Salze

zeichnen sich dadurch vor den übrigen aus, dass sie selbst durch die schwächsten Säuren zersetzt werden, indem die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Nur die kohlensauren Alkalien sind im Was-

ser löslich *). Diejenigen Basen, welche mehr als ein At. Sauerstoff enthalten, gehen kaum Verbindungen mit der Kohlensäure ein. Die Alkalien verbinden sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit der Kohlensäure, in welchen die Sättigungscapacität der letzteren resp. $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{4}$ beträgt. Unter diesen sehen wir die ersteren als neutral an, weil bei den (unlöslichen) kohlensauren Salzen der übrigen Basen kein, jenen beiden anderen Sättigungsstufen entsprechendes Verhältniss vorkommt. Dagegen bilden die übrigen Basen zum Theil auch doppelt- und vierfachbasischkohlensaure Salze.

Die salpetersauren Salze

sind im neutralen Zustand alle auflöslich; saure kommen nicht vor, wohl aber basische mit dem doppelten, dreifachen oder vierfachen Basisgehalt der Neutralsalze. Da die oben (S. 49) angeführte Bereitung der Salpetersäure zu beschwerlich sein, und eine zu geringe Ausbeute gewähren würde, so stellt man zur Bereitung der salpetersauren Salze zuerst auf die nachfolgende Weise das *salpetersaure Kali* oder den s. g. *Salpeter* dar, aus welchem durch Destillation mit Englischer Schwefelsäure das Hydrat der Salpetersäure erhalten und zur Bereitung der übrigen salpetersauren Salze verwendet werden kann. In den s. g. *Salpeterplantagen* wird Dammerde, ausgelaugte Asche, Kalk, Mergel mit Stroh und anderen Pflanzenabgängen und thierischen Stoffen gemengt, und diese Gemenge an kühlen, durch Dächer vor dem aus-

*) Es ist hier abzusehen von den kohlensauren Erden und Metalloxyden, die sich zwar in überschüssiger wässriger Kohlensäure auflösen, aber beim Abdampfen, unter Verlust der überschüssigen Säure, als Neutralsalze gefällt werden.

spülenden Regen geschützten Orten zu Haufen oder Mauern aufgeführt, die man von Zeit zu Zeit mit Urin begiesst und durch Umschaufeln, Durchflechten mit Reissholz u. s. w. in einem lockern Zustand zu erhalten sucht. Durch dies Verfahren bildet sich in einem Zeitraum von zwei bis drei Jahren eine hinlänglich angeschwängerte *Salpetererde*, aus welcher man durch Auslaugen ein Gemenge von salpetersaurer Kalkerde, salpetersaurem Kali, salpetersaurer Magnesia nebst mehreren Chlormetallen erhält. Die alkalischen Erden werden aus der Auflösung dieser Salze durch Mischen mit Aschenlauge ausgesondert, indem das in der letzteren enthaltene kohlensaure Kali durch doppelte Wahlverwandtschaft salpetersaures Kali und unlöslichen kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia bildet. Die Chlormetalle werden durch Krystallisiren des salpetersauren Kalis entfernt. — Bei dieser Bildung der Salpetersäure scheinen die basischen Bestandtheile der Salpeterwände, als Kalk und Kali, durch disponirende Wahlverwandtschaft so auf die faulenden thierischen Stoffe einzuwirken, dass der Stickstoff derselben zunächst mit dem Wasserstoff zu Ammoniak zusammentritt, welches später durch eine langsame Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffs der Atmosphäre in Wasser und Salpetersäure umgewandelt wird, denn der Zutritt der atmosphärischen Luft ist nothwendige Bedingung der Salpetersäurebildung. — Den Ursprung der zum Theil in sehr grosser Menge auf der Erdoberfläche heisser Klimate vorkommenden salpetersauren Salze hat Boussingault *) nach Analogie der oben (S. 49) mitgetheilten Salpetersäurebildung, auf die Weise zu erklären gesucht, dass die, in jenen Gegenden fast unausgesetzten,

*) Pogg. Ann. XXXVI. 454.

electrischen Entladungen die Bestandtheile der Atmosphäre zu Salpetersäure vereinigten, welche letztere alsdann mit den basischen Bestandtheilen der Erdoberfläche Verbindungen eingehe. Diese Erklärung steht wohl in Einklang mit der schon lange von Cavendish gemachten Beobachtung, dass der während eines Gewitters fallende Regen Salpetersäure enthält.

Salpetersaures Kali = $KO+NO^5$, krystallisirt in rhombischen Oktaedern und Säulen, deren Seitenflächen in der Regel gestreift sind. Die Krystalle sind farblos, durchscheinend und luftbeständig; sie erfordern bei mittlerer Temperatur 3 — 4 Th. Wasser zur Auflösung. Unterhalb der Rothglühhitze schmelzen sie, und erstarren beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, strahlig-krystallinischen Masse.

Salpetersaures Natron = $NaO+NO^5$, kommt in grosser Menge als s. g. *Chilisalpeter* in der Natur vor, und wird künstlich durch Sättigen von Salpetersäure mit kohlensaurem Natron gewonnen. Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, stumpfen Rhomboedern, welche leicht an der Luft feucht werden, also auch sehr leicht löslich in Wasser sind.

Die salpetrichtsauren Salze

lassen sich nicht durch direkte Vereinigung der salpetrichten Säure mit den Basen erhalten, denn, bringt man die Säure mit einer Basis in Berührung, so wird unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas ein salpetersaures Salz gebildet. Mehrere salpetrichtsaure Salze entstehen beim Erhitzen der salpetersauren Salze, wobei 2 At. Sauerstoff entweichen. So entsteht das

Salpetrichtsaure Natron = $NaO+NO^3$ beim Erhitzen von salpetersaurem Natron. Krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Rhomboedern, die leicht löslich in Wasser sind.

2. *Allgemeine Eigenschaften der Sauerstoffsalze, welche von der Basis abhängen.*

Die Kalisalze

sind mit wenig Ausnahmen im Wasser leicht löslich, haben im Allgemeinen Neigung, an der Luft feucht zu werden, und enthalten in krystallisirter Form seltener Krystallisationswasser, als andere Salze. Ihre Auflösungen werden durch Platinchlorid gelb, durch Kieselfluorwasserstoffsäure (und Weinsäure) weiss gefällt.

Kohlensaures Kali = $KO+CO^2$, bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Kaliumverbindungen. Es ist bereits oben (S. 131) angeführt worden, dass sich das Kali in Verbindung mit Säuren theils von anorganischer, theils von organischer Natur in den Pflanzen vorfindet. Werden die Pflanzen verbrannt, so verwandeln sich alle organischen Bestandtheile derselben in gasförmige Produkte, und zwar vorzugsweise in Wasserdampf und Kohlensäure; die anorganischen Bestandtheile bleiben in Form von Asche zurück. Diese Asche enthält an Basen vorzugsweise: Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd; — an Säuren: Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure, welche letztere an die Stelle der organischen, durch den Verbrennungsprocess zerstörten, Säuren getreten ist. Ausserdem findet sich ein Theil der leichten Metalle in Verbindung mit Chlor. Die genannten Basen und Säuren bilden mit einander theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen, welche letzteren (namentlich phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd, schwefelsaurer und kohlensaurer Kalk, und kohlensaure Magnesia) beim Auslaugen der Asche mit Wasser

zurückbleiben, während die ~~nicht~~löslichen kohlensauren Alkalien nebst geringen Mengen von kieselsauren und schwefelsauren Alkalien und Chlormetallen vom Wasser aufgenommen werden. Dampft man diese Auflösung, in welcher bei Anwendung der Asche von Landpflanzen das kohlensaure Kali vorzuherrschen pflegt, bis zu einem gewissen Punkt ab, so krystallisirt der grösste Theil der schwefelsauren Salze und Chlormetalle heraus, während das kohlensaure und kieselsaure Kali in der Mutterlauge zurückbleiben. Das zur Trockne abgedampfte Gemenge beider Salze, welches ausserdem mit den vorhin genannten Verbindungen mehr oder weniger verunreinigt ist, heisst im Handel *Pottasche*, cineres clavellati. Die vollständige Reinigung der Pottasche, deren Werth von ihrem Gehalt an kohlensaurem Kali abhängt, ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Will man daher reines kohlensaures Kali darstellen, so wendet man solche Kalisalze mit organischen Säuren an, welche durch ihre Neigung zum Krystallisiren zuvor von fremden Beimengungen befreit werden können, und zerstört alsdann die organische Säure durch hohe Temperatur. Zu diesem Zweck eignet sich das saure weinsaure Kali, der s. g. Tartarus depuratus, am besten; daher denn das Kali carbonicum purum und das Kali carbonicum e Tartaro der älteren Chemiker synonym sind. — Das reine kohlensaure Kali bildet eine farblose amorphe Masse, welche sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und daher im höchsten Grade leicht löslich ist. Es reagirt alkalisch. Sättigt man die Lösung desselben mit Kohlensäure, so erhält man

Saures kohlensaures Kali = $KO+2CO^2+HO$, welches in farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen, geraden rhomboidischen Säulen krystallisirt, und sich

in 4 Th. kaltem Wasser löst. Die wässrige Lösung dieses Salzes verliert beim Kochen fast die Hälfte der Kohlensäure.

Die Natronsalze

sind ohne Ausnahme leicht löslich, enthalten meistens viel Krystallisationswasser und haben im Allgemeinen Neigung zu verwittern. Ihre neutralen Auflösungen werden durch antimonsaures Kali bis zu 300facher Verdünnung weiss gefällt.

Kohlensaures Natron = $NaO+CO^2+10HO$, wurde früher fast ausschliesslich auf ähnliche Weise aus der Asche von Seepflanzen, wie das kohlensaure Kali aus der Asche der Landgewächse, gewonnen, jedoch mit dem Unterschiede, dass das kohlensaure Natron nicht in der Mutterlauge zurückbleibt, sondern wegen seiner grossen Neigung zu krystallisiren leicht anschiesst. Gegenwärtig wird der grosse Bedarf an kohlensaurem Natron, *Soda*, in eignen Fabriken durch folgendes Verfahren hergestellt. Ein Gemenge von wasserfreiem schwefelsaurem Natron, Kohle, und kohlensaurem Kalk wird in einem Flammenofen erhitzt. Bei dieser Operation reducirt die Kohle das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium und entweicht als Kohlenoxydgas. Das Schwefelnatrium tritt mit dem kohlensauren Kalk in Reaction, indem sich einerseits kohlensaures Natron, andererseits Schwefelcalcium bildet, welches letztere mit einem unzersetzten Antheil Kalk zu einem unauflöslichen Oxysulphuretum zusammentritt *). Folgende Formeln werden diesen Process anschaulicher machen: aus $NaO+SO^3$ und $4C$

*) So lautet wenigstens die gewöhnliche Angabe; H. Rose (Pogg. Ann. LXI. 670.) konnte indessen bei seinen Versuchen im Kleinen die Bildung eines solchen Oxysulphuretums nicht wahrnehmen.

wird zunächst 4CO und NaS; und ferner aus NaS und 2(CaO+CO^2) wird NaO+CO^2, CO^2 und CaS+CaO. Die geglühte Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei sich das kohlensaure Natron auflöst. Durch Umkrystallisiren des beim Erkalten der Lauge angeschossenen kohlensauren Natrons erhält man dasselbe rein. Das zehnfach gewässerte Salz krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, die leicht an der Luft verwittern, und dabei die Hälfte ihres Wassergehalts verlieren. Das unverwitterte Salz erfordert ungefähr 2 Th. kaltes Wasser zur Lösung. Die Lösung reagirt alkalisch. Wird dieselbe mit Kohlensäure gesättigt, so krystallisirt

Doppelt-kohlensaures Natron = NaO+$2CO^2$+HO in farblosen, luftbeständigen rhombischen Tafeln, die sich in 10 Th. kaltem Wasser lösen.

Anderthalb-kohlensaures Natron = 2NaO+$3CO^2$ +3HO, kommt in der Natur vor. Die mineralogische Benennung dieses Salzes ist *Trona*. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, welche luftbeständig sind.

Die Lithonsalze

sind weniger leicht löslich, als die vorhergehenden, dagegen leicht schmelzbar. Sie bilden mit phosphorsaurem Natron einen weissen pulvrigen Niederschlag, und färben die Flamme des Alkohols purpurroth.

Kohlensaures Lithon = LO+CO^2, krystallisirt in farblosen, glänzenden Würfeln, welche 100 Th. kaltes Wasser zur Auflösung erfordern. Es schmilzt schon in der Rothglühhitze zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer schmelzartigen Masse erstarrt. Es reagirt alkalisch.

Die Ammoniaksalze,

oder richtiger die *Ammoniumoxydsalze*, lassen sich zum Theil, wenn die Säure flüchtig ist, unzersetzt sublimiren; die meisten werden indessen in der Hitze zersetzt. Die fixen Alkalien entwickeln aus denselben Ammoniak. Sie werden ähnlich, wie die Kalisalze, durch Platinchlorid gelb gefällt.

Kohlensaures Ammoniak. Nach den Untersuchungen von H. Rose *) verbinden sich Kohlensäure und Ammoniak in vielen, zum Theil sehr ungewöhnlichen Verhältnissen. Diejenige Verbindung, welche gewöhnlich im Handel vorkommt, ist *anderthalb kohlensaures Ammoniak* $= 2H^4NO+3CO^2$, welches durch Sublimation eines Gemenges aus Salmiak und kohlensaurem Kalk dargestellt wird. Bei dieser Operation verflüchtigt sich ein Theil des Ammoniaks, denn aus $3H^4NCl$ und $3(CaO+CO^2)$ wird $3CaCl$, $2H^4NO+3CO^2$, H^3N und HO. Das anderthalb kohlensaure Ammoniak bildet eine weisse, glänzende, krystallinische Masse, welche sich in ungefähr 4 Th. kaltem Wasser löst, und stark nach Ammoniak riecht, indem es an der Luft neutrales kohlensaures Ammoniak entweichen lässt, und dabei zu einer weissen, matten, zerreiblichen Masse von *doppelt kohlensaurem Ammoniak* $= H^4NO+2CO^2+HO$ verwittert.

Schwefelsaures Ammoniak $= H^4NO+SO^3$, ist mit dem schwefelsauren Kali isomorph, wird an der Luft etwas feucht, und löst sich in 2 Th. kaltem Wasser. Es schmilzt bei 140°, und lässt sich bei höherer Temperatur nicht unzersetzt verflüchtigen.

Salpetersaures Ammoniak $= H^4NO+NO^5$, krystallisirt in farblosen, gestreiften Prismen, die wahr-

*) Pogg. Ann. XLVI. 353 ff.

scheinlich mit dem Salpeter isomorph sind. Es zerfliesst an der Luft, und löst sich in seinem halben Gewicht Wasser unter starker Kälteerzeugung. Beim langsamen Erhitzen schmilzt es, und erleidet bei etwas höherer Temperatur eine Zersetzung, indem es in Wasser und Stickstoffoxydulgas zerfällt; denn $H^4NO+NO^5=4HO,+2NO$. Bei zu rascher Erhitzung bilden sich verwickeltere Produkte, welches an der Bildung weisser Nebel erkannt wird.

Die Barytsalze

geben mit Schwefelsäure einen in Säuren und Alkalien unauflöslichen, schweren Niederschlag und werden ebenfalls durch Kieselfluorwasserstoffsäure weiss gefällt. Chromsaures Kali erzeugt einen gelben Niederschlag. Die auflöslichen Barytsalze haben einen unangenehmen bittern Geschmack.

Salpetersaurer Baryt $= BaO+NO^5$, krystallisirt in farblosen, regelmässigen Oktaedern, welche luftbeständig sind, und sich bei mittlerer Temperatur in 15 Th. Wasser lösen. In gelinder Hitze schmilzt das Salz unzersetzt; Glühhitze zerstört die Säure, und hinterlässt reinen Baryt.

Kohlensaurer Baryt $= BaO+CO^2$, ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Die Strontiansalze

sind den vorhergehenden sehr ähnlich, werden, wie diese, durch Schwefelsäure, aber nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure und chromsaures Kali gefällt, und färben die Flamme des Alkohols schön roth.

Salpetersaurer Strontian $= SrO+NO^5+5HO$, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, welche an der Luft verwittern; das wasserfreie Salz ist dem salpetersauren Baryt isomorph. Löslich in 5 Theilen

kaltem Wasser. Bei hoher Temperatur wird das Salz zersetzt und hinterlässt Strontian.

Die Kalksalze

zerfliessen im Allgemeinen leicht an der Luft; sie werden aus concentrirten Auflösungen durch Schwefelsäure gefällt; bei einiger Verdünnung erst nach längerer Zeit, schneller jedoch, wenn die Auflösung mit Alkohol versetzt wird. Kleesäure fällt die Kalksalze, besonders auf Zusatz von Ammoniak, selbst aus sehr verdünnten Auflösungen.

Schwefelsaurer Kalk = $CaO+SO^3+2HO$, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen; im wasserfreien Zustand, als *Anhydrit*, dagegen in geraden rectangulären Säulen. Löslich in 450 Theilen kaltem Wasser; die Löslichkeit nimmt in der Hitze nicht merklich zu. Bei einer Temperatur von 132° kann der Gyps vollständig entwässert werden, wobei er zu einem weissen Pulver zerfällt, das mit Wasser anfänglich einen flüssigen Brei bildet, nach kurzer Zeit aber erhärtet. Die letztere Eigenschaft verliert der schwefelsaure Kalk, wenn er bei zu hoher Temperatur (200°) entwässert wurde.

Die Magnesiasalze

schmecken sämmtlich bitter, sind grösstentheils zerfliesslich, werden durch Ammoniak weiss, jedoch unvollständig gefällt, weil Ammoniaksalze die Entstehung dieses Niederschlags verhindern, und bilden mit phosphorsaurem Ammoniak ein schwer lösliches Doppelsalz (= $H^4NO+2MgO+PO^5+12HO$). Vor dem Löthrohr werden sie, mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet, sehr schwach rosenroth.

Schwefelsaure Magnesia = $MgO+SO^3+7HO$, bildet den wesentlichen Bestandtheil der s. g. Bitter-

wässer, und wurde früher durch Abdampfen derselben dargestellt. Gegenwärtig erhält man das Salz gewöhnlich als Nebenprodukt bei der Bereitung des Kochsalzes aus dem Meerwasser, indem die Mutterlauge grösstentheils aus einer Lösung von Chlormagnesium und schwefelsaurer Magnesia besteht. Ersteres wird durch Zusatz von Schwefelsäure in schwefelsaure Magnesia umgewandelt. Beim raschen Erkalten der heissen concentrirten Lösung krystallisirt das Salz in kleinen, nadelförmigen, — beim langsamen Verdunsten grossen, durchsichtigen, farblosen, geraden rhombischen Säulen, die ziemlich luftbeständig sind, und sich in ungefähr 4 Th. kaltem Wasser lösen. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit kohlensaurem Natron, so bildet sich

Kohlensaure Magnesia in Form eines weissen, flockigen Niederschlags, welcher anfänglich aus $MgO+CO^2$ zu bestehen scheint, sehr bald aber unter Verlust von Kohlensäure in ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat übergeht, in welchem nach Fritzsche *) die Atomenmenge des Wassers immer der der Magnesia gleichkommt. Dies ist die Magnesia alba der Officinen, ein schneeweisses, sehr lockeres, unauflösliches Pulver.

Die Beryllerdesalze

schmecken süsslich zusammenziehend; werden von reinen und kohlensauren Alkalien weiss gefällt; der Niederschlag löst sich in einem Überschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Die Thonerdesalze

schmecken zusammenziehend; werden von reinen und

*) Pogg Ann. XXXVII 312.

kohlensauren Alkalien weiss und gallertartig gefällt; der Niederschlag ist in überschüssigem Kali oder Natron, nicht aber in Ammoniak auflöslich. Ammoniaksalze verhindern die Entstehung dieses Niederschlages nicht. Vor dem Löthrohre färben sie sich mit salpetersaurem Kobaltoxydul schön lasurblau.

Schwefelsaures Thonerde-Kali oder der s. g. *Alaun* = $KO+SO^3,+Al^2O^3+3SO^3+24HO$, wird auf verschiedene Weise fabrikmässig dargestellt. Am gewöhnlichsten sind die beiden nachfolgenden Methoden. 1. Darstellung des Alauns aus dem *Alaunstein*. Die Zusammensetzung des krystallisirten Alaunsteins, welcher in Drusenräumen im s. g. *Alaunfels*, einer von Alaunstein durchdrungenen Quarzmasse, vorkommt, nähert sich der Formel $KO+SO^3,+3(Al^2O^3+SO^3)+9HO$; der derbe Alaunstein ist als ein Gemenge des vorhergehenden mit Quarz und Thon zu betrachten. Es ist also einleuchtend, dass nur zwei Antheile Thonerde aus dem Alaunstein auszutreten brauchen, damit letzterer in Alaun übergehe. Zu diesem Ende wird der Alaunstein zuerst vorsichtig gebrannt, darauf längere Zeit im feuchten Zustand sich selbst überlassen, und endlich mit heissem Wasser ausgelaugt, aus welchem sich beim Erkalten Alaunkrystalle absetzen. — 2. Darstellung des Alauns aus der *Alaunerde* und dem *Alaunschiefer*. Beide kommen darin mit einander überein, dass sie Thon (kieselsaure Thonerde) innig gemengt mit Kohle und Schwefelkies enthalten. Da der Alaunschiefer viel dichter und fester, als die Alaunerde ist, muss derselbe, um die nachfolgende Veränderung zu erleiden, zuvor geröstet werden. Dadurch, dass sich der Schwefelkies auf Kosten des Sauerstoffs der Atmosphäre oxydirt, wird Schwefelsäure gebildet (vgl. das *schwefelsaure Eisenoxydul* weiter unten), welche wiederum die kieselsaure Thon-

erde zersetzt, und sich mit einem Theil der Basis zu schwefelsaurer Thonerde verbindet. Durch Auslaugen der genannten Fossilien, nachdem dieselben längere Zeit der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt gewesen sind, erhält man also eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde, die wegen ihrer leichten Löslichkeit durch Abdampfen und Erkaltenlassen von fremden Beimengungen, namentlich von Gyps, Eisenvitriol und schwefelsaurer Magnesia, welche herauskrystallisiren, gereinigt werden kann. Diese gereinigte Lauge giebt dann auf Zusatz von schwefelsaurem Kali unmittelbar ein krystallinisches Pulver von s. g. *Alaunmehl*, das leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. — Der Alaun krystallisirt in farblosen, wasserhellen, regelmässigen Oktaedern, welche luftbeständig sind, und bei mittlerer Temperatur ungefähr 16 Theile Wasser zur Auflösung erfordern. Das Kali des Alauns lässt sich durch andere Basen, namentlich durch Natron, Lithon oder Ammoniak ersetzen, ohne dass dadurch die Krystallform eine Änderung erleidet. Der Lithon- und Ammoniak-Alaun sind luftbeständig, der Natron-Alaun verwittert leicht. Auf gleiche Weise können ohne Änderung der Krystallform an die Stelle der Thonerde andere Basen von der Zusammensetzung R^2O^3 treten. Vergl. den *Chromalaun* weiter unten.

Die Zirkonerdesalze

geben mit Kali einen weissen, im Überschuss unauflöslichen Niederschlag; mit schwefelsaurem Kali ein basisches, schwer lösliches Doppelsalz.

Die Thorerdesalze

sind wegen der grossen Seltenheit der Thorerde noch wenig bekannt. Sie geben mit reinen und kohlen-

sauren Alkalien einen weissen, im Überschuss der letzteren auflöslichen, Niederschlag; mit schwefelsaurem Kali ein schwer lösliches Doppelsalz.

Die Ceriumoxydulsalze

werden von reinen und kohlensauren Alkalien permanent weiss gefällt; bilden mit schwefelsaurem Kali ein schwer lösliches Doppelsalz und schmecken süsslich zusammenziehend.

Die Ceriumoxydsalze

verhalten sich gegen die Reagentien ähnlich wie die Ceriumoxydulsalze; allein die Niederschläge entwickeln beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, indem das Ceriumoxyd dabei nicht in Ceriumchlorid, sondern in Ceriumchlorür übergeht.

Die Yttererdesalze

sind den Ceriumoxydulsalzen sehr ähnlich, geben aber mit dem schwefelsauren Kali ein leichter lösliches Doppelsalz.

Die Uranoxydulsalze

sind meistens grün und haben geringe Neigung zum Krystallisiren. Ihre Lösungen gehen leicht in Oxydsalze über, und werden durch reine Alkalien rothbraun und gallertartig, durch kohlensaure Alkalien grün gefällt. Der letztere Niederschlag löst sich im Überschuss des Fällungsmittels, namentlich in kohlensaurem Ammoniak, zu einer grünen Flüssigkeit auf.

Die Uranoxydsalze

sind gelb oder grünlich gelb, und geben mit den reinen und kohlensauren Alkalien gelbe Niederschläge, die sich in einem Überschuss der letzteren zu einer

gelben Flüssigkeit auflösen. Kaliumeisencyanür erzeugt einen rothen Niederschlag. Die Uranoxydsalze haben grosse Neigung, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden.

Salpetersaures Uranoxyd = $U^2O^3+NO^5+6HO$, krystallisirt leicht aus der Auflösung des Uranpecherzes in Salpetersäure in durchsichtigen, citronengelben, luftbeständigen, rectangulären Säulen, die mit 4 Flächen zugespitzt sind, und sich in ihrem halben Gewicht Wasser lösen.

Die Chromoxydsalze

sind grün, blau oder violett gefärbt, und haben für sich geringe Neigung zum Krystallisiren. Dagegen bilden sie leicht mit anderen Salzen krystallisirbare Doppelsalze. Sie werden durch reine und kohlensaure Alkalien graugrün gefällt; der durch Kali erzeugte Niederschlag löst sich leicht in einem Überschuss des Fällungsmittels zu einer grasgrünen Flüssigkeit.

Schwefelsaures Chromoxyd-Kali = $KO+SO^3$, $+Cr^2O^3+3SO^3+24HO$, krystallisirt in violettrothen, durchsichtigen, regelmässigen Oktaedern, welche luftbeständig sind, und sich in 6 Th. kaltem Wasser lösen. Die violette Lösung färbt sich beim Erwärmen auf 50 — 75° grün, und setzt alsdann beim Abdampfen keine Krystalle mehr ab.

Die Manganoxydulsalze

sind weiss, jedoch meistens mit einem schwachen Stich ins Röthliche, welches von einer geringen Oxydbeimengung herzurühren scheint. Sie werden von reinen und kohlensauren Alkalien weiss gefallt; im ersten Fall geht der Niederschlag durch Sauerstoffaufnahme allmälig in Gelb, Braun und endlich in

Schwarz über. Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt fleischfarbenes Schwefelmangan.

Schwefelsaures Manganoxydul = $MnO+SO^3$, erhält man als Nebenprodukt bei der Bereitung des Sauerstoffs (vgl. S. 36) und des Chlors (vgl. S. 68). Je nach der Temperatur, bei welcher die wässrige Lösung des Salzes zum Krystallisiren gebracht wird, geht eine grössere oder geringere Menge Krystallisationswasser in das Salz über: bei niedriger Temperatur nimmt das Salz 7 At. Wasser auf, und besitzt alsdann dieselbe Form, wie das schwefelsaure Eisenoxydul. Es bildet meistens blassrothe Krystalle, welche an der Luft verwittern, und leicht löslich in Wasser sind.

Die Manganoxydsalze

haben wenig Neigung zum Krystallisiren, und gehen, besonders bei erhöhter Temperatur, gerne in Oxydulsalze über. Die Farbe der Auflösungen ist nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger tief roth bis violett und selbst schwarz. Von reinen und kohlensauren Alkalien werden sie dunkelbraun gefällt.

Die Eisenoxydulsalze

sind meistens grün gefärbt, gehen leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in basische Oxydsalze über, und werden von den Alkalien anfänglich weiss gefällt, allein der Niederschlag färbt sich fast augenblicklich grünlich, und nach längerem Stehen endlich rostfarben. Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt schwarzes Schwefeleisen; Kaliumeisencyanid erzeugt einen Niederschlag von Berlinerblau.

Schwefelsaures Eisenoxydul = $FeO+SO^3+7HO$, wird im Grossen aus dem in der Natur häufig vorkommenden Schwefeleisen (= FeS^2) bereitet, von

welchem namentlich der in rhombischen Oktaedern krystallisirende *Wasserkies* grosse Neigung hat, durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul überzugehen. Aus FeS^2 und 6O wird SO^3 und $FeO+SO^3$. Im Kleinen erhält man dieses Salz durch Auflösen von Eisen (oder Schwefeleisen) in verdünnter Schwefelsäure. Vgl. S. 41. — Krystallisirt in meergrünen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, die an trockner Luft zu einem weissen Pulver zerfallen. Das Salz hat Neigung, durch Sauerstoff-Aufnahme in basisch schwefelsaures Eisenoxyd überzugehen, wobei dasselbe anfangs eine dunklere grüne Farbe annimmt, und später von einem gelben, pulverigen Überzug bedeckt wird. Es erfordert ungefähr $1\frac{1}{2}$ Th. kaltes Wasser zur Auflösung.

Phosphorsaures Eisenoxydul wird durch doppelte Wahlverwandtschaft aus dem vorhergehenden Salz und phosphorsaurem Natron bereitet, und bildet anfangs einen weissen Niederschlag, welcher aber bald durch höhere Oxydation eine bläuliche Farbe annimmt. Aus $2(FeO+SO^3)$ und $2NaO+PO^5$ wird $2(NaO+SO^3)$ und $2FeO+PO^5$, welches letztere durch Aufnahme von 1O wahrscheinlich in $Fe^2O^3+PO^5$ übergeht. — Vermischt man eine Auflösung von neutralem Eisenchlorid mit kohlensaurem Natron, so erhält man einen weisslichen Niederschlag von *phosphorsaurem Eisenoxyd:* aus $2Fe^2Cl^3$ und $3(2NaO+PO^5)$ wird 6NaCl und $2Fe^2O^3+3PO^5$.

Kohlensaures Eisenoxydul $= FeO+CO^2$, findet sich in der Natur als Spatheisenstein. Künstlich erhält man diese Verbindung durch doppelte Wahlverwandtschaft aus schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Natron. Der Niederschlag, welcher hierbei entsteht, ist anfangs weiss, geht aber sehr bald unter Verlust von Kohlensäure und Aufnahme von

Sauerstoff in braunes Eisenoxydhydrat über. Beimengung organischer Substanzen, namentlich Zusatz von Zucker, ist dieser Umwandlung hinderlich. (Ferrum carbonicum saccharatum.) Kohlensaures Eisenoxydul ist in kohlensäurehaltigem Wasser auflöslich, und bildet den wesentlichen Bestandtheil der s. g. *Stahlwasser*.

Die Eisenoxydsalze

haben geringe Fähigkeit zu krystallisiren; ihre Auflösungen sind rothbraun oder gelb, und bilden mit den Alkalien rothbraune Niederschläge; Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt schwarzes Schwefeleisen; Kaliumeisencyanür erzeugt einen Niederschlag von Berlinerblau; Schwefelcyankalium bewirkt eine blutrothe Färbung. Beim Kochen mit vielem Wasser zerfallen die neutralen Salze in ein saures lösliches und ein basisches unauflösliches Salz.

Die Kobaltoxydulsalze

sind meistens roth oder rothbraun, selten blau; sie werden durch kohlensaure Alkalien hellroth, durch reine Alkalien blau oder grün gefällt, welche Farbe beim Kochen mit überschüssigem Alkali in Roth übergeht; der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag löst sich in einem Überschuss des Fällungsmittels mit rothbrauner Farbe; Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt schwarzes Schwefelkobalt; unterchlorichtsaures Natron erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat, das im frischgefällten Zustand von Kleesäure zu einer intensiv grünen Flüssigkeit gelöst wird.

Salpetersaures Kobaltoxydul = $CoO+NO^5$, krystallisirt in kleinen, rothen Prismen, die sehr leicht an der Luft zerfliessen. In mässiger Hitze wird das

Salz blau, ohne eine Änderung in der Zusammensetzung zu erleiden, indem es beim Erkalten wieder roth wird; in stärkerer Hitze wird es zersetzt, indem es sich in Kobaltoxyd verwandelt.

Die Nickeloxydsalze

sind grün, wasserfrei gelb oder roth. Durch reines oder kohlensaures Kali entsteht ein apfelgrüner Niederschlag, durch Ammoniak anfänglich eine unbedeutende grüne Trübung, die beim vermehrten Zusatz des Ammoniaks verschwindet, indem die Auflösung eine blaue Farbe annimmt. Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt schwarzes Schwefelnickel; unterchlorichtsaures Natron bildet schwarzes Nickeloxydhydrat, das in Kleesäure unlöslich ist.

Schwefelsaures Nickeloxyd = $NiO+SO^3+7HO$, krystallisirt in smaragdgrünen, durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen von derselben Form, wie das schwefelsaure Zinkoxyd. Die Krystalle sind ziemlich luftbeständig, und lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser. Mit schwefelsaurem Kali bildet es ein Doppelsalz, nämlich

Schwefelsaures Nickeloxyd-Kali = $KO+SO^3$, $+NiO+SO^3+6HO$, welches in bläulich grünen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen krystallisirt, luftbeständig ist, und sich in 8 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löst.

Die Zinksalze

sind farblos, geben mit reinen und kohlensauren Alkalien einen weissen Niederschlag, der bei Anwendung der ersteren im Überschuss des Fällungsmittels löslich ist. Es ist für die Zinksalze besonders charakteristisch, dass sie durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak weiss gefällt werden, während die Nieder-

schläge, welche dies Reagens in anderen Metallsalzen erzeugt, gefärbt und zwar meistens schwarz oder schwarzbraun sind.

Schwefelsaures Zinkoxyd = $ZnO+SO^3+7HO$, dessen Bildung S. 41 angegeben ist, wird im Grossen durch Rösten der Blende (= ZnS) dargestellt, wobei 4 At. Sauerstoff aus der Luft aufgenommen werden. Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, die an der Luft oberflächlich verwittern, und sich in $2\frac{1}{2}$ Wasser lösen. Aus der heissen, concentrirten Lösung schiessen schiefe rhombische Säulen an, welche nur 6 At. Wasser enthalten. — Vermischt man die Auflösung dieses Salzes mit kohlensaurem Natron, so erhält man

Kohlensaures Zinkoxyd, in Form eines weissen Niederschlags, welcher unter Verlust von Kohlensäure in eine Verbindung von kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat übergeht.

Die Kadmiumsalze

sind grösstentheils weiss, und geben mit den Alkalien weisse, in Kali und Natron nicht, wohl aber in Ammoniak lösliche Niederschläge; Schwefelwasserstoff fällt gelbes Schwefelkadmium, welches in Ätzkali unlöslich ist.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd = $CdO+SO^3+4HO$. Da sich das Kadmium nur sehr langsam in verdünnter Schwefelsäure auflöst, so erleichtert man diese Operation durch tropfenweise hinzugesetzte Salpetersäure, welche ihren Sauerstoff an das Metall abtritt. Etwa überschüssig hinzugesetzte Salpetersäure wird durch Abdampfen zur Trockne und schwaches Glühen entfernt. Der Rückstand, in Wasser gelöst, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen, rectangulären Säulen.

Die Bleisalze

schmecken süsslich zusammenziehend, sind farblos, und unterscheiden sich dadurch von den Salzen der übrigen schweren Metalle, dass ihre Auflösungen, selbst, wenn sie sehr verdünnt sind, durch Schwefelsäure weiss gefällt werden. Reine und kohlensaure Alkalien erzeugen weisse Niederschläge; Schwefelwasserstoff erzeugt schwarzes Schwefelblei; Iodkalium fällt goldgelbes Bleiiodid; chromsaures Kali bildet hellgelbes chromsaures Bleioxyd, welches in Kali löslich ist.

Salpetersaures Bleioxyd = $PbO+NO^5$, krystallisirt in farblosen, durchscheinenden Tetraedern, ist luftbeständig und lässt sich in 8 Th. kaltem Wasser lösen. In der Rothglühhitze zersetzt sich das Salz in Bleioxyd, Sauerstoffgas und salpetrichte Salpetersäure; aus $PbO+NO^5$ wird PbO, O und NO^4. Vgl. S. 52. — Die Auflösung dieses Salzes giebt beim Vermischen mit kohlensaurem Ammoniak

Kohlensaures Bleioxyd = $PbO+CO^2$, in Form eines weissen Niederschlags. — Das s. g. *Bleiweiss, cerussa,* ist eine wechselnde Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat.

Die Wismuthsalze

sind farblos, die Neutralsalze zerfallen in Berührung mit Wasser meistens in ein saures und ein basisches Salz, von welchen das erstere gelöst bleibt, das letztere sich in Form eines weissen Pulvers abscheidet. Die reinen und kohlensauren Alkalien erzeugen in den Auflösungen weisse Niederschläge. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelwismuth; Iodkalium bildet braunes Wismuthiodid, welches sich in einem Überschuss des Fällungsmittels auflöst; chromsaures Kali bewirkt einen hellgelben Niederschlag

von chromsaurem Wismuthoxyd, der in Kali unlöslich ist.

Salpetersaures Wismuthoxyd = $Bi^2O^3+3NO^5+9HO$ krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhomboidischen, an den Kanten abgestumpften Säulen, die ziemlich luftbeständig sind. Man erhält dies Salz leicht beim Auflösen von Wismuth in verdünnter Salpetersäure: aus 2Bi und $4NO^5+Aq$ wird $Bi^2O^3+3NO^5+Aq$ und NO^2. In Berührung mit Wasser zerfällt es in ein saures Salz, welches gelöst bleibt, und in

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd = $Bi^2O^3+NO^5+HO$, welches sich in Form eines seidenglänzenden Pulvers abscheidet. Trotz seines basischen Charakters reagirt es sauer.

Die Kupferoxydulsalze

sind wenig untersucht. Sie scheinen grösstentheils unauflöslich zu sein, denn sie zerfallen beim Kochen mit Wasser in Oxydsalze und metallisches Kupfer.

Die Kupferoxydsalze

sind meistens blau oder grün, im wasserfreien Zustand jedoch weiss. Sie geben mit reinen und kohlensauren Alkalien einen blauen, beim Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit sich schwarz färbenden Niederschlag. Ammoniak bewirkt indessen nur anfänglich einen grünlichen Niederschlag, der sich leicht im Überschuss des Fällungsmittels zu einer tief blauen Flüssigkeit auflöst. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelkupfer; Kaliumeisencyanür erzeugt einen braunrothen Niederschlag.

Schwefelsaures Kupferoxyd = $CuO+SO^3+5HO$, bildet sich, wenn metallisches Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, unter Entwicklung

von schweflichter Säure; aus Cu und $2SO^3$ wird $CuO+SO^3$ und SO^2. Im Grossen bereitet man dies Salz, indem man natürliches oder künstlich gebildetes Schwefelkupfer ($= Cu^2S$) in Flammenöfen erhitzt, wobei das Sulphid zu Kupferoxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt wird. Aus Cu^2S und $5O$ wird CuO und $CuO+SO^3$. Entweder zieht man das Salz mit Wasser aus, oder man verwandelt das Kupferoxyd durch Zusatz von Schwefelsäure ebenfalls in schwefelsaures Kupferoxyd. Krystallisirt in blauen, durchsichtigen, schiefen rhomboidischen Säulen, die nur an sehr trockner Luft oberflächlich verwittern und in 4 Th. kaltem Wasser löslich sind. — Löst man schwefelsaures Kupferoxyd in Ätzammoniak, und übergiesst die Lösung mit Weingeist, so krystallisirt bei der langsamen Vermischung beider Flüssigkeiten der s. g.

Kupfersalmiak, Cuprum sulphurico-ammoniatum $= H^4NO+SO^3,+H^4NO+CuO$, in langen, lasurblauen, durchscheinenden, rhombischen Säulen. Aus $CuO+SO^3$ und $2(H^3N+HO)$ wird H^4NO+SO^3, $+H^4NO+CuO$. Sofern das Salz nicht durch Verlust von Ammoniak zersetzt worden ist, löst es sich in 2 Theilen kaltem Wasser.

Die Quecksilberoxydulsalze

werden durch reine Alkalien schwarzgrau, durch Chlorwasserstoffsäure weiss gefällt; der letztere Niederschlag wird durch Ammoniak schwarz gefärbt, ohne sich aufzulösen; Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelquecksilber; chromsaures Kali bildet rothes chromsaures Quecksilberoxydul; Iodkalium erzeugt einen schmutzig grünen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul $= Hg^2O+NO^5$ $+2HO$, bildet sich, wenn Quecksilber in verdünnter

Salpetersäure ohne Anwendung von Wärme aufgelöst wird, und krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen rhombischen Säulen. Bleibt dies Salz in der Mutterlauge längere Zeit mit metallischem Quecksilber in Berührung, so verwandelt es sich in ein basisches Salz von der Zusammensetzung $3Hg^2O+2NO^5+3HO$, welches in farblosen oktaedrischen Krystallen auftritt. Das neutrale Salz zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in ein saures Salz, welches sich auflöst, und in ein basisches, welches in Form eines weissen Pulvers zurückbleibt. In hinreichender Hitze verwandeln sich die genannten Salze in rothes Quecksilberoxyd, indem die Säure zerstört wird und einen Theil ihres Sauerstoffs an das Oxydul abtritt.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul bildet sich, wenn das vorhergehende Salz in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure gelöst und mit phosphorsaurem Natron vermischt wird, in Form eines schweren, weissen Pulvers, dessen genauere Zusammensetzung nicht bekannt ist.

Die Quecksilberoxydsalze

werden durch reine Alkalien gelb, durch Ammoniak jedoch weiss gefällt; Chlorwasserstoffsäure erzeugt keinen Niederschlag. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelquecksilber; Iodkalium bildet einen scharlachrothen Niederschlag, welcher sich leicht in einem Überschuss des Fällungsmittels zu einer farblosen Flüssigkeit löst.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd $= HgO+SO^3$, entsteht auf ähnliche Weise, wie das schwefelsaure Kupferoxyd (S. 243), wenn metallisches Quecksilber mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt wird. Ist das Quecksilber überschüssig, so entsteht Oxydulsalz.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd ist nur in Form einer weissen, amorphen Salzmasse bekannt, welche durch Wasser in ein saures lösliches, und in ein basisches unlösliches zerlegt wird. Letzteres bildet ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung $3HgO+SO^3$, und hiess früher Turpetum minerale.

Phosphorsaures Quecksilberoxyd lässt sich durch doppelte Wahlverwandtschaft aus löslichen Quecksilberoxydsalzen und phosphorsaurem Natron darstellen. Es bildet ein weisses Pulver, dessen nähere Zusammensetzung unbekannt ist.

Die Silbersalze

sind farblos, und unterscheiden sich dadurch von allen übrigen Salzen, dass sie mit Chlorwasserstoffsäure einen weissen Niederschlag bilden, der unter dem Einfluss des Tageslichtes schwarz wird, und sich leicht in Ammoniak löst. Kali und Ammoniak fällen braunes Silberoxyd, das sich im Überschuss des letzteren leicht löst. Schwefelwasserstoff fällt schwarzbraunes Schwefelsilber; chromsaures Kali bildet einen dunkelrothen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd.

Salpetersaures Silberoxyd $= AgO+NO^5$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen, geraden rhombischen Säulen, die meistens tafelförmig ausgebildet sind. Löslich in seinem gleichen Gewicht kaltem Wasser. Schmilzt leicht in gelinder Hitze, ohne eine Zersetzung zu erleiden, so dass das in cylindrische Formen gegossene Salz, der s. g. *Höllenstein*, lapis infernalis, der chemischen Zusammensetzung nach nicht von dem krystallisirten Salz verschieden ist.

Schwefelsaures Silberoxyd $= AgO+SO^3$, krystallisirt in farblosen, geraden rhombischen Säulen,

die gegen 100 Theile kaltes Wasser zur Auflösung erfordern.

Die Palladiumsalze

sind gewöhnlich braunroth und zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie mit Cyanquecksilber einen hellen, nach dem Trocknen graugelben Niederschlag geben, der sich beim Glühen in metallisches Palladium verwandelt.

Die Sauerstoffsalze der übrigen Metalle sind wegen der geringen Verwandtschaft der letzteren zum Sauerstoff von geringem Interesse. Die meisten derselben sind nur als Auflösungen oder als gallertartige und gummiähnliche Massen bekannt. Nur die *Zinnoxydulsalze* sind zum Theil leicht krystallisirbar, ferner meistens farblos, und erzeugen mit Kali einen weissen, im Überschuss desselben löslichen Niederschlag. Die Niederschläge mit Ammoniak und den kohlensauren Alkalien sind ebenfalls weiss, aber im Überschuss der Fällungsmittel unlöslich.

Zwanzigstes Kapitel.

Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod- und Cyan-Salze.

Die Ansicht, dass die Zünder des ersten Ranges eigenthümliche, den Sauerstoffsalzen analoge, Salzgruppen bilden könnten, wurde zuerst (1826) von Bonsdorff aufgestellt, obgleich schon früher mehrere hierher gehörige Verbindungen, wie z. B. das s. g. Kaliumplatinchlorid, Chloroplatinas kalicus = $KCl+PtCl^2$, Ammoniumplatinchlorid, Chloroplatinas ammonicus = $H^4NCl+PtCl^2$, bekannt waren, und namentlich Berzelius (1823) eine Reihe salzartiger

Verbindungen des Fluorkiesels, Fluortitans und Fluortantals mit den Fluoriden electropositiver Metalle dargestellt hatte, die indessen nach den damals herrschenden Ansichten nicht als Fluorsalze betrachtet werden konnten. Bonsdorff wurde auf seine Entdeckung durch die Beobachtung geführt, dass die Röthung, welche Lackmustinktur durch Quecksilberchlorid erleidet, beim Zusetzen von Chloriden electropositiver Metalle wiederum verschwindet, indem die blaue Farbe des Lackmus hergestellt wird. Da dieselbe Erscheinung bei Anwendung von Sauerstoffsäuren und Alkalien durch die gegenseitige Neutralisirung beider zu Salzen erklärt wird, so deutete dies auf einen ähnlichen Vorgang bei den Chloriden hin, und es gelang Bonsdorff zunächst, eine Reihe, meistens wohl krystallisirter, Verbindungen des Quecksilberchlorids mit den Chloriden der Alkalimetalle des ersten und zweiten Ranges, mehrerer Erdmetalle und der meisten basenbildenden schweren Metalle darzustellen, deren Zusammensetzung vollkommen den neutralen, sauren oder basischen Sauerstoffsalzen entsprach. Die Methode, diese Chlorsalze, welche grösstentheils Krystallisationswasser enthielten, darzustellen, bestand im Allgemeinen darin, dass eine gesättigte, kalte Auflösung der electropositiven Metallchloride, so lange eine Auflösung stattfand, mit gepulvertem Quecksilberchlorid versetzt, und darauf filtrirt und entweder der freiwilligen Verdunstung überlassen, oder unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure zur Verdunstung gebracht wurde.

Bald darauf stellte Bonsdorff analoge Verbindungen mit Platin-, Gold- und Palladiumchlorid dar, nachdem zuvor Boullay eine ähnliche Arbeit über die Iodsalze bekannt gemacht hatte, in welcher nach gewiesen wird:

1. Dass es iodwasserstoffsaure Iodmetalle giebt, ähnlich den schwefelwasserstoffsauren Schwefelmetallen [und den Hydraten der Oxyde].

2. Dass sich die Iodmetalle in saure und basische theilen, und aus der Verbindung derselben wahre Salze entstehen.

3. Dass sich auch die Iodmetalle und Chlormetalle mit einander verbinden können.

Die Darstellung der meisten Iodsalze gelang dadurch, dass die unlöslichen sauren Iodide in den löslichen basischen gelöst wurden. Gegen die Iodide der Alkalimetalle des ersten und zweiten Ranges, so wie des Zinks und Quecksilbers *) als Basen, verhielten sich die Iodide des Zinns, Silbers, Quecksilbers und selbst des Bleies als Säuren.

Nach der Entdeckung des Broms vervollständigte Bonsdorff diese Salzgruppen durch die Darstellung mehrerer Reihen von Bromsalzen, in welchen die Bromide des Quecksilbers, Platins, Goldes und Palladiums die Rolle der Säure übernehmen; z. B. Kaliumplatinbromid, Bromoplatinas kalicus = $KBr+PtBr^2$.

Gegen diese Betrachtung der Chlorsalze u. s. w., die von andern Chemikern als Doppelsalze angesehen werden, hat man früher den Einwurf geltend zu machen gesucht, dass die Chloride der stärksten electronegativen Elemente, z. B. des Schwefels, so viel man wisse, keine Salze mit den Chloriden electropositiver Metalle bildeten. Die Versuche, welche man zur Darstellung dieser Salze unternommen hat, haben allerdings nicht immer zu einem genügenden Resultat geführt. In neuerer Zeit hat indessen Rose bei der Behandlung mehrerer Schwefelmetalle, z. B. des Schwe-

*) Das Quecksilberiodür (= Hg^2I) verhielt sich basisch, dagegen das Quecksilberiodid (= HgI) sauer.

felzinns, Schwefelantimons u. s. w. mit Chlor Verbindungen aus Chlorschwefel mit Chlormetallen erhalten, die, wenn man sie auch mit Rose nicht als Chlorsalze, sondern als Doppelsäuren *) betrachtet, dennoch eine Stütze für die Zündertheorie abgeben. Ferner hat Capitaine **) eine krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $Hg^2Cl+SCl$ dargestellt, (indem er ein inniges Gemenge von Quecksilberchlorid und Schwefel in einer Porzellanschale, die mit einem umgekehrten Trichter bedeckt war, erhitzte, wobei die Masse sich nach einiger Zeit mit einer Efflorescenz von Krystallen bedeckte,) und gefunden, dass diese Verbindung durch Wasser augenblicklich wieder in Quecksilberchlorid und Schwefel zersetzt wird. Auch die Untersuchungen von Rose haben gezeigt, dass jene Verbindungen des Chlorschwefels mit Chlorantimon, Chlorzinn u. s. w. durch Berührung mit Wasser zersetzt werden, so dass man sich zur Darstellung jener noch vermissten Chlorsalze anderer Lösungsmittel, als des Wassers, bedienen muss. Theoretisch betrachtet würde hier der Chlorwasserstoff die Stelle des Wassers einnehmen müssen, welcher Körper auch schon früher von Bonsdorff in Vorschlag gebracht ist. Endlich möge hier noch zur Widerlegung der früheren Behauptung, dass die Chloride der electronegativsten Elemente keine Verbindungen mit electropositiven Chlormetallen eingehen sollten, der Versuche Filhol's ***) gedacht werden, welcher Verbindungen von Iodchlorid ($=ICl^3$)

*) Auch bei den Verbindungen zweier Sauerstoffsäuren muss man die eine derselben als Basis betrachten, so dass auch diese Körper in die Kategorie der Salze gehören.

**) Journ. de pharm. XXV. 566.

***) Journ. de pharm. XXV. 431 und 506.

mit basischen Chlormetallen dargestellt hat, die der Formel $RCl+ICl^3$ entsprechen.

Das Cyan, auf dessen Analogie mit den Zündern schon früher (S. 65) hingewiesen worden ist, bildet ebenfalls eine eigenthümliche Gruppe von Salzen. Unter diesen Salzen ist das s. g. *Blutlaugensalz* oder *Kaliumeisencyanür* = 2KCy+FeCy+3HO, am wichtigsten, weil es zur Darstellung der übrigen Verbindungen des Cyans und des Cyans selbst benutzt wird. Zur Bereitung dieses Salzes, das nicht allein in der Chemie, sondern auch in der Technik vielfältige Anwendung findet, werden thierische Abfälle, wie eingetrocknetes Blut, Klauen, Hufe, Haare u. s. w. in schmelzende Pottasche (kohlensaures Kali), meistens unter Zusatz von Eisenfeile, eingetragen. Bei dieser Operation tritt das Kalium der Pottasche mit einer entsprechenden Menge Stickstoff und Kohlenstoff der thierischen Substanz, welche im Übrigen theils verkohlt, theils in gasförmige Produkte verwandelt wird, zu Cyankalium ($= KNC^2 = KCy$) zusammen. Beim Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser löst sich das Cyankalium auf, und verwandelt sich, wenn es mit metallischem oder geschwefeltem Eisen in Berührung kommt; in Kaliumeisencyanür; aus 3KCy, Fe und HO wird 2KCy+FeCy, KO und H; oder aus 3KCy und FeS wird 2KCy+FeCy und KS. Neben dem Blutlaugensalz wird also in dem einen Fall Ätzkali, in dem anderen Schwefelkalium, welche beide wegen ihrer grossen Löslichkeit in der Mutterlauge zurückbleiben, gebildet, während das Blutlaugensalz in grossen, gelben, durchscheinenden, quadratischen Oktaedern herauskrystallisirt *). Das Salz ist zähe und

*) Über Darstellung und Bildung des Blutlaugensalzes vergl. Liebig in den Ann. der Chem u. Pharm. XXXVIII. 20.

etwas biegsam, luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist, und lässt sich bei 100° vollständig entwässern. Bei höherer Temperatur geht das Cyankalium unter dem Zutritt der Luft in cyansaures Kali über. — Leitet man durch die wässrige Lösung dieses Salzes bis zu einem gewissen Punkt Chlorgas, so erhält man beim Abdampfen *Kaliumeisencyanid* = $3KCy+Fe^2Cy^3$, in rothen, durchsichtigen, rhombischen Säulen und Oktaedern, während Chlorkalium in der Mutterlauge zurückbleibt. Aus $2(2KCy+FeCy)$ und Cl wird $3KCy+Fe^2Cy^3$ und KCl. Das Kaliumeisencyanid oder das rothe Blutlaugensalz löst sich in 4 Th. kaltem Wasser.

Hinsichtlich der einzelnen hierher gehörigen Salze verweisen wir auf die untenstehende Literatur *).

Einundzwanzigstes Kapitel.

Schwefel-, Selen- und Tellur-Salze.

Die Kenntniss der meisten dieser Salze verdanken wir Berzelius, der schon im Jahr 1825 eine umfassende Arbeit **) über diesen Gegenstand bekannt machte, durch welche bewiesen wurde:

*) *Fluorsalze:* Berzelius in Pogg. Ann. I. 41 und 177. II. 118. IV. 1 und 117.
Chlorsalze: Bonsdorff in Pogg. Ann. XI. 123. XVII. 115 und 247. XIX. 336. — Rose ebendas XLII. 517. — Liebig in Schw. Journ. XIX. 251. — Bolley in d. Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. 100.
Bromsalze: Bonsdorff in Pogg. Ann. XIX. 339. XXXIII. 61.
Iodsalze: Boullay in Pogg. Ann. XI. 99. — Bonsdorff ebendas. XVII. 266. — Lassaigne ebendas. XXXIII. 67.
Cyansalze: Rammmelsberg in Pogg. Ann. XXXVIII. 364. XLII. 111. — Bette in d. Ann. d. Pharm. XXII. 148. XXXIII. 115.

**) *Schwefelsalze:* Berzelius in Pogg Ann. VI. 425. VII.

1. Dass es eine zahlreiche Klasse von Salzen giebt, in welchen die Stelle des Sauerstoffs in den Sauerstoffsalzen durch eine gleiche Anzahl von Schwefelatomen eingenommen wird, welches sich in mehreren Fällen dadurch bewerkstelligen lässt, dass man Schwefelwasserstoffgas durch eine Lösung des Sauerstoffsalzes leitet, wobei der Wasserstoff des ersteren mit dem Sauerstoff der Säure und Basis zu Wasser, der Schwefel dagegen mit den Radikalen beider zu einem Schwefelsalz zusammentritt.

2. Dass die meisten dieser Salze (im Allgemeinen alle, deren Basis ein Alkalimetall des ersten oder zweiten Ranges enthält) sich im Wasser auflösen, krystallisiren, sich bald mit einander, bald mit den Sauerstoffsalzen zu Doppelsalzen verbinden, verschiedene Sättigungsstufen haben, und im Allgemeinen denselben Multiplen, wie die Sauerstoffsalze, folgen.

3. Dass die Schwefelsalze vorzüglich in solchen Verhältnissen gebildet werden, welche entsprechende Sauerstoffsalze haben; dass es aber auch Schwefelsalze giebt, für welche die entsprechenden Sauerstoffsalze fehlen.

Gegen die electropositiven Schwefelmetalle, als Basen, verhalten sich besonders diejenigen Sulphide acid, deren Radikal aus Tellur (Phosphor?), Arsen, Antimon, Molybdän, Wolfram, Zinn oder Kohle besteht; weniger deutlich die Sulphide des Chroms, Tantals, Goldes, Platins und Rhodiums. Ausserdem rechnet Berzelius auch die Verbindungen der Sulphide mit dem Schwefelwasserstoff zu den Schwefelsalzen, welche freilich mit demselben Recht dahin

---

1, 137 und 261. VIII. 267 und 411. — Rammelsberg ebendas. LII. 193.

gehören, wie die Hydrate der Oxyde zu den Sauerstoffsalzen. Die Darstellung dieser s. g. wasserstoffschwefligen Schwefelsalze (= MS+HS) gelingt indessen nur bei Anwendung der stärkeren Schwefelbasen, deren Radikal aus einem Alkalimetall besteht, wie denn auch die entsprechenden Hydrate der Oxyde unter allen die beständigsten sind.

Vor den übrigen Schwefelsalzen heben wir die allgemeinen Verhältnisse der nachfolgenden Gruppen besonders hervor.

Die *tellurschwefligen* Schwefelsalze enthalten das der tellurichten Säure entsprechende Schwefeltellur (= TeS^2), und scheinen auf nassem Wege nicht im neutralen Zustand darstellbar zu sein; denn setzt man z. B. tellurichtsaures Natron, das mit Wasser übergossen ist, einem Strom von Schwefelwasserstoffgas aus, so erhält man eine blassgelbe Lösung von $3NaS+TeS^2$ und ein schwarzes Pulver, bestehend aus Schwefeltellur. Da auch die Darstellung der übrigen tellurschwefligen Salze, welche ein Alkalimetall enthalten, auf die angeführte Weise gelingt, und sich dabei dieselben Erscheinungen zeigen, so darf man annehmen, dass auch diese auf analoge Weise zusammengesetzt sind. Beim Schmelzen nehmen sie zwar Schwefeltellur auf, lassen dasselbe aber beim Auflösen im Wasser zurück. Die übrigen Salze dieser Art sind meistens unauflöslich, und können daher durch Vermischen der Auflösungen der Sauerstoffsalze und des tellurschwefligen Schwefelnatriums erhalten werden. Aus $3(MO+Ac)$ und $3NaS+TeS^2$ wird $3(NaO+Ac)$ und $3MS+TeS^2$. Bei Anwendung der Salze der Erden, so wie des Chromoxyds, entwickelt sich indessen Schwefelwasserstoff, und ein Gemenge der Sauerstoffbasis und des Schwefeltellurs scheidet sich aus.

Die Schwefelsalze, deren Säure *Arsen* zum Radikal hat, bilden drei verschiedene Gruppen: zwei derselben entsprechen den arsensauren und arsenichtsauren Salzen, die dritte enthält das s. g. Realgar $= AsS^2$. — Die *arsenschwefligen* Schwefelsalze entsprechen im neutralen Zustand der Formel $2MS+AsS^5$, und werden am besten gewonnen, indem man durch die Auflösung der arsensauren Sauerstoffsalze, die nöthigenfalls durch Chlorwasserstoffsäure geschieht, bis zur vollständigen Zersetzung Schwefelwasserstoff leitet. Mit Ausnahme derer, die ein Alkalimetall enthalten, sind die meisten unauflöslich. Die ersteren sind im wasserfreien Zustand citronengelb, die wasserhaltigen dagegen schwach gefärbt oder farblos; die Farbe der übrigen ist verschieden. Die neutralen Salze haben eine grosse Neigung basisch zu werden, entsprechend der Formel $3MS+AsS^5$, und haben dann ein grosses Bestreben zu krystallisiren, welches den neutralen abgeht. Auf der andern Seite sind die neutralen Salze auch fähig, bei der Digestion mit Schwefelarsen von diesem mehr aufzunehmen, ohne sich jedoch dabei vollständig in saure Salze zu verwandeln. Die basischen Salze können zum Theil, ohne sich zu zersetzen, bis zum Schmelzen erhitzt werden; die übrigen verlieren bei höherer Temperatur so viel Schwefel, dass ein arsenichtschwefliges Salz zurückbleibt. — Die *arsenichtschwefligen* Salze sind im neutralen Zustand nach der Formel $2MS+AsS^3$ zusammengesetzt; doch kommen auch solche Salze vor, in welchen die Sättigungscapacität der Säure $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$ beträgt. Löslich sind nur diejenigen, welche ein Alkalimetall enthalten. Wird die Auflösung derselben abgedampft, so fängt sie bei einer gewissen Concentration an sich braungelb zu färben, und setzt bald darauf ein braungelbes Pulver ab, welches aus einem unterarsenicht-

schwefligen Salz besteht. — Die *unterarsenichtschwefligen* Salze sind roth oder dunkelbraun, meistens unauflöslich im Wasser, und können auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen mit Realgar erhalten werden. Die auf diese Weise dargestellten Salze erleiden beim Behandeln mit Wasser eine Zersetzung, indem sich ein schwarzes oder braunes Schwefelarsen abscheidet, welches nur 3,47 p. Ct. Schwefel zu enthalten scheint, und in der Auflösung ein arsensaures Salz zurückbleibt.

Das *Antimon* bildet drei verschiedene Gruppen von Schwefelsalzen, je nachdem dasselbe mit 3, 4 oder 5 Atomen Schwefel verbunden ist. Eine zahlreiche Reihe der zu der ersten Gruppe gehörigen Salze kommt in der Natur vor, und zeigt die verschiedenartigsten Sättigungsverhältnisse. Die meisten dieser Salze sind basisch, einige neutral; saure Salze dieser Art sind noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. — Die Salze der zweiten Gruppe sind noch nicht hinlänglich bekannt. — Unter den Salzen der dritten Gruppe verdient das *Schwefelantimonnatrium* $= 3NaS + SbS^5 + 18HO$ eine besondere Erwähnung. Dasselbe kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, z. B. indem Dreifach-Schwefelnatrium und Dreifach-Schwefelantimon mit Wasser gekocht werden; aus $5NaS^3$ und SbS^3 wird $3NaS + SbS^5$ und $2NaS^5$. Das Fünffach-Schwefelnatrium bleibt in der Mutterlauge, während das Schwefelantimonnatrium, Sulphostibias trinatricus, leicht in grossen, blassgelben, durchscheinenden, regelmässigen Tetraedern krystallisirt. Es löst sich in 3 Th. kaltem Wasser, und zersetzt sich leicht an der Luft, indem es sich mit einem braunen Überzug von Schwefelantimon bedeckt.

Die *molybdänschwefligen* Schwefelsalze entsprechen im neutralen Zustand der Formel $MS + MoS^3$.

Die der Alkalimetalle lösen sich im Wasser mit schön rother Farbe, bei überschüssiger Säure bräunlich, krystallisiren und sind dann im durchfallenden Licht rubinroth, im reflectirten schön grün. Diejenigen, welche ein schweres Metall zum Radikal der Basis haben, sind grösstentheils unauflöslich und von dunkelbrauner oder schwarzer Farbe. — Es giebt noch eine andere Gruppe von Molybdänschwefelsalzen, welchen kein Sauerstoffsalz entspricht, da sie ein Schwefelmolybdän von der Zusammensetzung MoS^4 enthalten. Sie zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit im Wasser und eine rothe oder beinahe brandgelbe Farbe aus. Das Kaliumsalz wird bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf doppeltmolybdänsaures Kali gebildet.

Die *wolframschwefligen* Schwefelsalze sind nach der Formel $MS+WS^3$ zusammengesetzt, und in mehrfacher Beziehung den molybdänschwefligen ähnlich. Die neutralen sind gelb oder roth, und können bei gelinder Wärme an offner Luft zur Krystallisation abgedampft werden. Das Kaliumsalz bildet sowohl mit dem entsprechenden Sauerstoffsalz, als auch mit dem salpetersauren Kali ein wohlkrystallisirbares Doppelsalz.

Die *zinnschwefligen* Schwefelsalze enthalten die höchste Schwefelungsstufe des Zinns ($= SnS^2$), welches im ausgezeichneten Grade saure Eigenschaften besitzt, und mit den alkalischen Schwefelbasen lösliche, zum Theil krystallisirende Salze giebt.

Die *kohlenschwefligen* Schwefelsalze sind schwer im reinen Zustand zu erhalten, weil die Verwandtschaft des in denselben enthaltenen Schwefelkohlenstoffs ($= CS^2$) so schwach ist, dass er die wasserstoffgeschwefelten Salze nicht zersetzt, und aus den

höheren Schwefelungsstufen der basischen Schwefelmetalle, welche leicht durch den Einfluss der Luft auf kohlenschweflige Salze gebildet werden, den Schwefel nicht abscheidet. Die stärkeren Schwefelbasen werden am leichtesten dadurch mit dem Schwefelkohlenstoff vereinigt, dass beide gemeinschaftlich mit Wasser in eine Flasche gebracht, die davon gänzlich gefüllt wird, und wohl verschlossen einer Temperatur von 30° ausgesetzt werden, worauf die Verbindung allmälig eintritt. Diejenigen, welche ein Alkalimetall enthalten, sind im Wasser auflöslich, und zwar mit einer tiefen Orangenfarbe, die übrigen grösstentheils nicht. In der Hitze werden alle zersetzt: die meisten, indem sie in Schwefelkohlenstoff und Schwefelmetall zerfallen; nur die Alkalimetallsalze des ersten Ranges gehen dabei, unter Abscheidung des Kohlenstoffs, in eine Schwefelungsstufe von dem dreifachen Schwefelgehalt über. —

Die Selen- und Tellursalze rechtfertigen, so weit sie bekannt sind, ihre Analogie mit den Schwefelsalzen. Einer ausführlichen Kenntniss derselben stand bisher die Seltenheit des Materials entgegen.

Druckfehler:

Seite 1 Zeile 8 v. u st. versehiedene l. verschiedene.
„ 16 „ 9 v. o. st. 124 l. 75?
„ 31 „ 10 v. u. st Aluminium l. Alumium.
„ 65 „ 3 v. u. st. Verhältnise l. Verhältniss.
„ 112 „ 9 v. o. st. verbreunen l. verbrennen.
„ 164 „ 6 v. o. st. zweitcn l. zweiten
„ 226 „ 1 v. o. st. nichtlöslichen l. leichtlöslichen.

Die

reine Chemie

in

ihren Grundzügen

dargestellt

von

Dr. Wilhelm Delffs,

ausserordentlichem Professor an der Universität zu Heidelberg
und mehrerer gelehrten Gesellschaften Mitgliede.

Zweiter Theil: *Organische Chemie.*

Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage.

Kiel.

Universitäts-Buchhandlung.

1845.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die grosse Thätigkeit im Felde der organischen Chemie hat in den letzten Jahren so reichliche Früchte getragen, dass ich mich genöthigt sah, die erste Auflage dieser Schrift einer gänzlichen Umarbeitung zu unterwerfen. Dieselbe erscheint daher in ihrer gegenwärtigen Gestalt, sowohl dem Inhalt, wie dem Umfang nach, so sehr verändert, dass eine nähere Angabe der vorgenommenen Umarbeitungen und Erweiterungen die Gränzen einer Vorrede überschreiten würde. Ich glaube in dieser Beziehung des beipflichtenden Urtheils derer, die beide Auflagen einer flüchtigen Vergleichung würdigen wollen, gewiss zu sein.

Da die vorliegende Schrift ihre ursprüngliche Bestimmung, einen möglichst klaren Überblick von dem gegenwärtigen Standpunkt der organischen Chemie zu geben, beibehalten hat, und keineswegs darauf Anspruch macht, ein vollständiges Repertorium dieser Wissenschaft zu sein: so musste das Allgemeine vor dem Besonderen bevorzugt, und das letztere mit Auswahl behan-

delt werden, um es einerseits an den nöthigen Belegen für die allgemeinen Sätze nicht fehlen zu lassen, und andererseits eine genauere Bekanntschaft mit demjenigen Material herbeizuführen, das für angewandte Zweige der Chemie von Wichtigkeit ist.

Trotz dem, dass ich mich überall einer möglichst gedrängten Darstellung zu befleissigen gesucht, und Manches weggelassen habe, welches in der ersten Auflage Platz gefunden hatte, ohne für die Wissenschaft von erheblichem Interesse zu sein (so namentlich die Beschreibung der gemengten Verbindungen, wie der fetten Oele, Harze und Gummiharze): so hat es sich doch nicht vermeiden lassen, dass diese zweite Auflage fast um das Doppelte an Volumen zugenommen hat. Wäre diese Vermehrung des Umfangs nur in Folge einer grösseren Anhäufung von unzusammenhängendem Material, (in Folge einer glücklichen Jagd auf solche Stoffe, deren Namen sich auf *in* endigen,) eingetreten, so müsste diese Bereicherung als ein sehr zweideutiges Lob angesehen werden. Zum Glück aber ist die organische Chemie in den letzt verflossenen Jahren vorzugsweise bemüht gewesen, allgemeinere Ideen bei dem Studium der Einzelnheiten zu verfolgen, und hat dadurch so sehr an Abrundung und wissenschaftlichem Inhalt gewonnen, dass ihr Studium in demselben Grade anziehender geworden ist, in welchem ihr Umfang zugenommen hat.

Sehr wesentliche Bereicherungen haben in den letzten Jahren namentlich die für Thier- und Pflanzen-Physiologie gleich wichtigen, allgemeiner verbreiteten Pflanzenbestandtheile: die Gruppen der Kohlenhydrate, der Proteinkörper und der Fettarten erhalten; irrige Ansichten über die Constitution der organischen Säuren sind wiederum in Vergessenheit gerathen; die Chemie der Farbstoffe, früher ein Aggregat von unzusammenhängenden Einzelnheiten, ist durch Auffindung eines gemeinschaftlichen Gesichtspunktes zu einer wissenschaftlichen Einheit verschmolzen worden; die Erscheinungen der Gährung, Verwesung und Fäulniss haben durch Entdeckung neuer Thatsachen und durch allgemeinere Discussionen wesentliche Fortschritte gemacht; die Lehre von der Zersetzung organischer Verbindungen durch anorganische Stoffe ist nach allen Seiten hin erweitert, und dadurch zum Gegenstand vielfacher theoretischen Erörterungen geworden; endlich ist auch die Thierchemie nicht leer ausgegangen, wie namentlich die folgenreiche Entdeckung des Oxyproteins im lebenden Organismus, so wie die neueren Forschungen über die Constitution der Galle bezeugen, wodurch der alte Wirrwarr glücklich beseitigt ist. —

Neben diesen materiellen Fortschritten hat die organische Chemie in formeller Beziehung besonders dadurch gewonnen, dass die Prout'-

sche Ansicht über die Mischungsgewichte, wenigstens was die organischen Elemente anlangt, in den letzten Jahren immer mehr Anhänger gewonnen hat. Wie einflussreich diese Ansicht auf die Gestaltung der organischen Formeln ist, wird ein Jeder erkennen, der die von mir aufgestellten Formeln der Fett-Substanzen mit den bisher üblichen vergleichen will. Es wird hoffentlich die Zeit nicht mehr ferne sein, wo man sich weiter davon überzeugt, dass die stöchiometrischen Rechnungen an Übersichtlichkeit gewinnen, wenn man die Mischungsgewichte nicht auf den Sauerstoff, sondern auf den Wasserstoff als Einheit bezieht.

Endlich darf man der Chemie dazu Glück wünschen, dass die meisten ihrer Vertreter die von Grund aus unhaltbare, aber gleichwohl bisher so fest eingenistet gewesene Volumentheorie (vulgo Atomentheorie) bei der Construction der Formeln verlassen haben, und dafür gegenwärtig die Äquivalente an die Stelle setzen. —

Es haben demnach mehrere theoretische Ansichten, mit welchen sich die erste Auflage dieser Grundzüge in der Minorität befand, gegenwärtig eine allgemeinere Anerkennung gefunden. Von der im ersten Theil vorgetragenen electrochemischen Theorie lässt sich dies dagegen noch nicht behaupten. Um die electrochemische Theorie richtig zu würdigen, ist freilich vor allen

Auf ähnliche Weise, wie die Bildung der Amide, kann die der Imide daraus abgeleitet werden, dass ein *saures* Ammoniaksalz eine entsprechende Zersetzung erleidet, indem hier ein jedes der beiden Säureatome 1 At. Sauerstoff an den Wasserstoff des Ammoniaks abtritt, so dass von diesem nur NH übrig bleibt, welches mit den beiden partiell entsauerstofften Antheilen der Säure das Imid bildet. Allgemein lässt sich der Vorgang durch die Gleichung: $NH^3+2RO^{x+1} = NH+2RO^x$ und 2HO bezeichnen. Das Verhalten der Imide gegen Säuren und Alkalien ist dem der Amide analog.

Zu den Imiden gehören:

Benzimid $= NC^{28}H^{11}O^4 = NH+2C^{14}H^5O^2 = NH^3+2C^{14}H^5O^3-2HO$ (saures benzoesaures Ammoniak weniger 2 Atome Wasser). Es bildet weisse, perlmutterglänzende Nadeln, die schmelzbar und flüchtig sind, und sich nicht in Wasser und nur wenig in kochendem Alkohol lösen.

Succinimid $= NC^8H^5O^4 = NH+2C^4H^2O^2 = NH^3+2C^4H^2O^3-2HO$ (saures bernsteinsaures Ammoniak weniger 2 Atome Wasser). Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Rhomboedern, und nimmt dabei 2 Atome Wasser auf, die bei der Sublimation ausgeschieden werden.

Die Auffassung der Amide als eine Art von organischen Salzen erhält dadurch eine Stütze, dass die Amide mit den entsprechenden Ätherarten (d. h. mit solchen Ätherarten, welche dieselbe Säure enthalten, die sich beim Behandeln der Amide mit Säuren und Alkalien bildet) Verbindungen eingehen, welche sich als Doppelsalze betrachten lassen. Eine solche Verbindung ist z. B. das *Oxamethan* $= NC^8H^7O^6 = (NH^2+C^2O^2)+(C^4H^5O+C^2O^3)$, oder die Verbindung von 1 At. Oxamid mit 1 At. Oxaläther, welches

nehmen, und da ausserdem wiederum zwei von diesen Elementen in der Spannungsreihe keinen Platz finden können, weil nun einmal ihre electrischen und thermischen, oder mit anderen Worten, ihre sämmtlichen chemischen Verhältnisse durchweg eigenthümlicher Art sind, und da demnach nur zwei Grundstoffe übrigbleiben, aus denen sich keine Reihe construiren lässt: — so wird mit der Reihe auch wohl die Anwendung derselben im Gebiete der organischen Chemie wegfallen müssen.

Alle Einwendungen, welche man neuerdings gegen die electrochemische Theorie unter Berufung auf organische Verbindungen gemacht hat, können daher keinen anderen Erfolg haben, als dass sie den Unterschied zwischen organischen und anorganischen Verbindungen immer fester stellen, und damit zugleich den Beweis liefern, dass die Kräfte der anorganischen Natur zur Erzeugung der organischen Verbindungen nicht ausreichen.

Heidelberg, im Juli 1845.

W. Delffs.

Übersicht des Inhalts.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Einleitung.

Seite

§ 1 — 5. Begriff und Aufgabe der organischen Chemie . . . 1
§ 6 und 7. Zusammensetzung organischer Verbindungen . . . 3
§ 8. Isomerische, metamerische und polymerische Verbindungen 4
§ 9. Organische Radikale, Säuren und Basen . . . . . —
§ 10. Relative Mengen der organischen Elemente 6
§ 11 und 12. Elementar-Analyse 7
§ 13. Bestimmung des Stickstoffs 8
§ 14. Empirische und rationelle Formeln 10
§ 15. Trennung gemengter Verbindungen . . . . . —
§ 16. Volumen-Verhältnisse organischer Verbindungen 12
§ 17. Zersetzbarkeit organischer Verbindungen . . . . . —
§ 18 und 19. Eintheilung der organischen Chemie 14

Pflanzenchemie.

Abschnitt I.

Unmittelbare Produkte des Pflanzenreichs.

Abtheilung I.

Bestandtheile der Pflanzen von allgemeinerer Verbreitung.

Erste Gruppe.

Kohlenhydrate.

Kap. 1. Zellenstoff 20
Stärkmehlartige Faser. Amyloid 25
Kap. 2. Stärke 26
Inulin 33

Seite

Kap. 3. Gummi 35
Pflanzenschleim 38
Kap. 4. Zucker 40
1. Rohrzucker 41
2. Traubenzucker 45
Mannit 47

Zweite Gruppe.

Proteinkörper.

Kap. 5. 1. Kleber- oder Pflanzenfibrin 49
2. Pflanzeneiweiss oder Albumin 50
3. Legumin oder Pflanzencasein 51
4. Pflanzenleim 53
Protein 54

Dritte Gruppe.

Ätherische Oele und Harze.

Kap. 6. Ätherische Oele 57
Terpenthinöl, S. 65. Tolubalsamöl, S. 66. Römisch-Kümmelöl. Zimmtöl. Gewürznelkenöl, S. 67. Anisöl. Salbeyöl. Baldrianöl. Wintergrünöl, S. 68. Spiräaöl. Kampher, S. 69. Coumarin, S. 70. Anemonin, S. 70. Helenin. Asarin, S. 71.
Kap. 7. Harze 72
Fichtenharz, S. 77. Copaivaharz. Mastix. Sandarach, S. 78. Olibanumharz. Elemi. Bdelliumharz. Labdanum. Jalappenharz, S. 79. Scammoniumharz. Copal, S. 80. Palmwachsharz. Euphorbiumharz, S. 81. Dammarharz. Acaroidharz. Drachenblut, S. 82. Gummigutharz. Guajacharz. Tolubalsam, S. 83. Ammoniakharz. Opoponax. Asafötidaharz, S. 84. Galbanum. Sagapenum, S. 85.
Kautschuk oder Gummi elasticum, S. 85.

Vierte Gruppe.

Fettarten.

Kap. 8. Neutrale Fette und Fettsäuren 87
Stearin. Margarin, S. 91. Olein. Palmitin, S. 92. Myristin. Cocin. Laurostearin, S. 93.
Stearinsäure. Margarinsäure, S. 97. Palmitinsäure. Myristinsäure. Cocinsäure. Laurostearinsäure. Oel-

Seite

säure, S. 98. (Fettsäure, S. 99.) Leinölsäure. Glycerin oder Oelzucker, S. 100.
Wachs. Cerin und Myricin S. 101.

Abtheilung II.

Bestandtheile, welche besonderen Pflanzen oder Pflanzenfamilien eigenthümlich sind.

Kap. 9. Pflanzensäuren 103
Kleesäure, S. 107. Weinsäure, S. 109. Traubensäure, S. 110. Äpfelsäure, S. 112. Citronensäure, S. 113. Bernsteinsäure, S. 116. Benzoesäure, S. 118. Zimmtsäure, S. 120. Chinasäure, S. 121. Mekonsäure, S. 122. Gerbsäure, S. 124. Gallussäure, S. 125. Catechugerbsäure, S. 126. Catechusäure, S. 127.

Kap. 10. Pflanzenbasen oder Alkaloide 128
Cinchonin, S. 136. Chinin, S. 137. Aricin. Cinchovatin, S. 140. Strychnin, S. 141. Brucin, S. 142. Morphin, S. 143. Codein, S. 145. Thebain. Narkotin, S. 146. Veratrin, S. 147. Jervin, S. 148. Colchicin. Delphinin, S. 149. Atropin, S. 150. Solanin. Emetin, S. 151. Piperin, S. 152. Coffein, S. 153. Theobromin. Coniin, S. 154. Nikotin, S. 155.

Kap. 11. Indifferente Pflanzenstoffe 156
Salicin, S. 158. Phlorrhizin, S. 159. Cnicin, S. 160. Columbin. Limon, S. 161. Cetrarin, S. 162. Quassit. Lupulit, S. 163. Senegin, S. 164. Saponin. Smilacin, S. 165. Äsculin. Olivil, S. 166. Santonin, S. 167. Peucedanin. Lactucin, S. 169. Elaterin, S. 170. Meconin. Picrotoxin, S. 171. Imperatorin, S. 172. Asparagin, S. 173. Amygdalin, S. 174. Gentisin, S. 175. Gentianin. Rhabarberin, S. 176. Rhein, S. 177.

Kap. 12. Farbstoffe 177
Brasilin, S. 180. Carthamin. Hämatoxylin, S. 181. Santalin, S. 182. Carmin, S. 183. Azolitmin, S. 184. Quercitrin, S. 185. Luteolin. Morin, S. 186. Bixin. Rhamnin, S. 187. Fustin, S. 188. Indigblau, S. 189. Chlorophyll, S. 192. Xanthophyll, S. 193.

Seite

Abschnitt II.

Mittelbare Produkte des Pflanzenreichs.

Abtheilung I.

Produkte der Gährung.

Kap. 13. Von der Gährung im Allgemeinen 196

Kap. 14. Zuckergährung 199
Diastas. Dextrin, S. 200.

Kap. 15. Weingährung 203
Hefe. S. 203. Weingeist. Alkohol, S. 205. Kartoffelfuselöl, S. 207.

Kap. 16. Essiggährung 208
Essigsäure, S. 210. Essigsaure Salze, S. 212.

Kap. 17. Verwesung der Holzfaser 214
Ulmin. Ulminsäure, S. 216. Glucinsäure. Humin. Huminsäure, S. 217. Apoglucinsäure, S. 218. Humussubstanzen, S. 220. Geinsäure, S. 221. Quellsäure. Quellsatzsäure, S. 222.

Kap. 18. Milch- und Buttersäuregährung 223
Milchsäure, S. 225.

Kap. 19. Gährung des Amygdalins 228
Bittermandelöl. Senföl, S. 229. Knoblauchöl, S. 230.

Abtheilung II.

Produkte der Einwirkung höherer Temperaturen.

Kap. 20. Von der trocknen Destillation im Allgemeinen . . . 231

Kap. 21. Produkte der trocknen Destillation des Holzes . . . 234
Holzgeist. Xylit, S. 236. Mesit, S. 237. Paraffin. Eupion, S. 238. Naphta, S. 239. Kreosot, S. 240. Picamar, S. 241. Pittakal. Kapnomor. Naphtalin, S. 242. Paranaphtalin. Kyanol, S. 243. Leukol, S. 245.

Kap. 22. Produkte der trocknen Destillation der Harze . . . 246
Retinaphta, S. 247. Retinyl. Retinol. Metanaphtalin, S. 248. Resinein, S. 249. Kautschen. Kautschukin. Kautschin. Heveen, S. 251.

Kap. 23. Produkte der trocknen Destillation der Fette . . . 252
Acrolein, S. 252. Acrylsäure, S. 253. Einfachkohlenwasserstoff, S. 254. Doppeltkohlenwasserstoff. Anderthalbkohlenwasserstoff, S. 255.

Seite

Kap. 24. Brenzliche Säuren 256
Brenz-Äpfelsäure, S. 258. -Citronensäure. -Weinsäure. -Traubensäure, S. 259. -Schleimsäure. -Mekonsäure. -Gallussäure, S. 260.

Kap. 25. Produkte der trocknen Destillation pflanzensaurer Salze 261
Aceton. Benzon, S. 261. Valeron. Butyron. Benzen. Cinnamen, S. 262. Cumen, S. 263.
Oxamid. Benzamid, S. 264. Benzimid. Succinimid, S. 265.

Abtheilung III.

Produkte der Einwirkung anorganischer Stoffe.

Kap. 26. Von der Einwirkung anorganischer Stoffe im Allgemeinen 267
Einwirkungen der Zünder, S. 268. Substitutionsgesetz, S. 269. Einwirkung der Alkalien, S. 270. Einwirkung der Säuren, S. 271.

Kap. 27. Ameisensäure und Valeriansäure 272

Kap. 28. Chloroxalsäure 276
Chlorvalerisinsäure. Chlorvalerosinsäure, S. 279.

Kap. 29. Aldehyd und Chloral 280
Aldehydammoniak, S. 281. Elaldehyd. Metaldehyd, S. 282. Acetyl-Chlorür, -Bromür und -Iodür. Chlorwasserstoffsaures Acetylchlorür, S. 283. BromwasserstoffsauresAcetylbromür. Iodwasserstoffsaures Acetyliodür, S. 284. Bromal. Chloroform, S. 285.

Kap. 30. Zersetzungsprodukte des Indigos 287
Isatin, S. 287. Isatinsäure. Chlorisatin, S. 288. Chlorisatinsäure. Bichlorisatin, S. 289. Bichlorisatinsäure. Bromisatin. Bibromisatin, S. 290.

Kap. 31. Chinolein 292

Kap. 32. Einwirkung der Säuren auf den Alkohol 294
Äther, S. 297. Weinschwefelsäure, S. 298. Salpeteräther. Essigäther, S. 299. Äthylchlorür. Äthylsulphür. Mercaptan, S. 300.
Schweres Weinöl. Leichtes Weinöl. Festes Ätherin, S. 301.

Kap. 33. Einwirkung der Säuren auf Holzgeist und Xylit . . 302
Holzäther. Methylchlorür. Essigholzäther. Holzweinschwefelsäure, S. 303.

Seite

Amyloxyd. Saures schwefelsaures Amyloxyd, S. 304. Amylchlorür. Essigsaures Amylchlorür, S. 305.

Kap. 34. Säuren, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen gebildet werden . . . 305
Schleimsäure, S. 306. Zuckersäure, S. 307. Korksäure. Terpenthinsäure, S. 308. Kamphersäure, S. 309. Pikrinsalpetersäure, S. 310. Chrysolepinsäure, S. 311. Chrysamminsäure, S. 312. Indigsäure, S. 313.

Knallsaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul, S. 313.

Kap. 35. Kakodyl und seine Verbindungen 314
Kakodyloxyd, S. 315. Kakodylsäure, S. 316. Kakodylchlorür. Kakodylcyanür, S. 317. Kakodylsulphür, S. 318. Kakodylsulphid. Kakodyl, S. 319.

Thierchemie.

Abschnitt I.

Unmittelbare Produkte des thierischen Organismus.

Erste Gruppe.

Proteinkörper.

Kap. 1. Eiweiss 324
Kap. 2. Faserstoff 327
Fibroin, S. 329.
Kap. 3. Käsestoff 329
Globulin, S. 331. Protein, S. 332.

Zweite Gruppe.

Leimgebende Substanzen.

Kap. 4. Leim 334
Kap. 5. Chondrin 336

Seite

Dritte Gruppe.

Fettarten.

Kap. 6. Fettarten der Butter 340
Buttersäure, S. 341. Capronsäure. Caprylsäure. Caprinsäure, S. 342. Vaccinsäure. Butterölsäure, S. 343.
Kap. 7. Fettarten des Gehirns 345
Cerebrinsäure, S. 345. Oleophosphorsäure, S. 346. Cholesterin, S. 347.
Wallrath, S. 348. Äthalsäure. Äthal, S. 349.

Vierte Gruppe.

Thierische Säuren.

Kap. 8. Gallensäure 350
Harnsäure 353
Hippursäure 355

Fünfte Gruppe.

Basische und indifferente Stoffe.

Kap. 9. Harnstoff 357
Allantoin 359
Harnoxyd 360
Blasenoxyd 361
Milchzucker 362
Hämatin . . . . . —
Gallenfarbstoff 364
Speichelstoff. Pepsin, S. 365. Melanin, S. 366.

Abschnitt II.

Mittelbare Produkte des thierischen Organismus.

Kap. 10. Produkte aus thierischen Substanzen durch Einwirkung von anorganischen Stoffen 368
1. Produkte aus den Proteinkörpern 368
Chlorigsaures Protein. Proteinoxyd, S. 368. Proteinsuboxyd, S. 369. Xanthoproteinsäure. Leucin, S. 370. Protid. Erythroprotid, S. 371.

Seite

2. Produkte aus dem Leim 371
Chlorigsaurer Leim, S. 371. Leimzucker oder Glycicoll, S. 372.

3. Produkte aus thierischem Fett 373
Gallenfettsäure. Amberfettsäure, S. 373.

4. Produkte aus der Gallensäure 374
Choloidinsäure. Taurin, S. 374. Dyslysin. Cholsäure, S. 376.

5. Produkte aus der Harnsäure 378
Alloxan. Alloxansäure, S. 378. Mesoxalsäure. Mykomelinsäure. Parabansäure, S. 379. Oxalursäure. Alloxantin, S. 380. Thionursäure. Uramil. Uramilsäure. Murexid, S. 381. Murexan, S. 382.

Einleitung.

§ 1.

Die *organischen* Verbindungen sind wesentlich dadurch von den *anorganischen* verschieden, dass sie sich zwar durch Analyse in ihre Elemente zerlegen, nicht aber durch Synthese aus ihren Elementen wieder herstellen lassen.

§ 2.

Die Bildung organischer Verbindungen wird durch die Thätigkeit lebender Organismen (der Thiere und Pflanzen) bedingt. Diesen Organismen müssen daher bildende Kräfte eigen sein, welche den Elementen abgehen, und daher gemeinschaftlich mit den übrigen Kräften, welche die organische Natur vor der anorganischen voraus hat, unter dem Ausdruck *Lebenskraft* zusammengefasst werden.

§ 3.

Durch die Thätigkeit der Lebenskraft bei der Bildung organischer Verbindungen wird die gleichzeitige Bethätigung derjenigen anorganischen Kräfte, welche unveräusserlich mit den Elementen verknüpft sind, nicht ausgeschlossen, wohl aber *beherrscht*, so

dass durch die Vereinigung dieser Kräfte Verbindungen erzeugt werden, zu deren Bildung der anorganische Chemismus für sich nicht ausreicht.

§ 4.

Die Chemie als solche wird demnach an der Beantwortung der Frage, nach welchen Gesetzen die organischen Verbindungen gebildet werden, eben so viel Antheil nehmen, als der Chemismus zur Erzeugung der organischen Verbindungen beiträgt. In so fern dieser Antheil der Chemie an der zu lösenden Frage in einer Darlegung derjenigen Verwandtschaftsgesetze besteht, welchen die (an der Zusammensetzung der organischen Verbindungen Theil nehmenden) Elemente, wenn sie sich ohne Einmischung der Lebenskraft mit einander verbinden, unterworfen sind: — ist dieser Antheil bereits in der *anorganischen* Chemie abgetragen.

§ 5.

Die Aufgabe der *organischen* Chemie beginnt daher zunächst mit der Ermittlung der Zusammensetzung und Beschaffenheit der im Laboratorium der Thier- und Pflanzenwelt erzeugten Verbindungen. Unter dem Einfluss der anorganischen Naturkräfte erleiden diese Verbindungen gewisse Veränderungen oder Zersetzungen, in Folge deren neue Produkte gebildet werden, die noch in so fern als organisch zu betrachten sind, als sie eben so wenig, wie die unmittelbaren Erzeugnisse der Thier- und Pflanzenwelt, aus ihren Elementen künstlich zusammengesetzt werden können. Die Nachweisung dieser Veränderungen bildet den zweiten Haupttheil der organischen Chemie

§ 6.

Während die anorganische Natur eine grosse Zahl von elementaren Bestandtheilen aufzuweisen hat, bedient sich die organische zu ihren Bildungen eines sehr einfachen Materials, indem nur *vier* Grundstoffe: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, die *wesentlichen* Bestandtheile der organischen Verbindungen ausmachen.

§ 7.

Bei dieser Einfachheit des Materials auf der einen, und der grossen Mannigfaltigkeit der pflanzlichen und thierischen Naturkörper auf der andern Seite, müssen diejenigen Gesetze der anorganischen Chemie, welche den chemischen Verkehr der Grundstoffe hemmen, bei den Verbindungen der organischen Natur ihre Geltung verlieren. Die genannten vier Grundstoffe können daher bei der Zusammensetzung organischer Verbindungen weder dem Binäritätsgesetz (vergl. Th. I. S. 9) gehorchen, noch sich innerhalb der engen Gränzen bewegen, welche in der anorganischen Chemie den stöchiometrischen Verhältnissen der Grundstoffe durch das Dalton'sche Gesetz (vergl. Th. I. S. 13) gezogen sind. Während nämlich das Binäritätsgesetz die *ternären* Verbindungen ausschliesst, befinden sich die meisten näheren Bestandtheile der Pflanzen auf dieser Stufe der Zusammensetzung, da der Stickstoff seltener, als die übrigen drei Grundstoffe, an den Bildungen der Pflanzenwelt Theil nimmt. Dagegen enthalten die näheren Bestandtheile der Thierkörper in der Regel die genannten vier Elemente, und können daher in einem gewissen Sinn *quaternär* genannt werden, sofern nämlich nicht unter dieser Bezeichnung, ähnlich wie bei den anorganischen Salzen, eine Verbindung zweier binären Substanzen ver-

standen wird. Was endlich die Überschreitung der Dalton'schen Granze betrifft, so kommen in der organischen Chemie Formeln vor, welche mehr, als hundert Antheile eines Grundstoffs enthalten.

§ 8.

Andererseits gehören die *isomerischen* Körper (vergl. Th. I. S. 20), welche in der anorganischen Chemie theils seltener vorkommen, theils von geringerer Bedeutung sind, zu den gewöhnlichen Erscheinungen der organischen Natur, und bieten hier weit grössere Abweichungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften dar. Dies häufige Auftreten isomerischer Körper in der organischen Chemie hat eine weitere Unterscheidung derselben herbeigeführt, indem man diejenigen isomerischen Verbindungen, welche bei einer nachweisbar verschiedenen Molekular-Anordnung ein *gleiches* Mischungsgewicht besitzen, *metamerische*: — diejenigen hingegen, welche sich durch ein *ungleiches* Mischungsgewicht von einander unterscheiden, *polymerische* Verbindungen nennt. (So sind z. B. die beiden Körper $C^4H^5O+C^2HO^3 = 74$, und $C^2H^3O+C^4H^3O^3 = 74$ metamerisch; hingegen die Körper $C^4H^5O+C^4H^3O^3 = 88$, und $C^4H^3O+HO = 44$ polymerisch.)

§ 9.

Mit dem Binaritätsgesetz fallen auch die übrigen auf dasselbe bezuglichen Begriffe, wie Radikal und Zünder, Basis und Säure, im Gebiete der organischen Chemie weg, oder erleiden hier doch solche Modifikationen, dass die Definitionen der anorganischen Chemie nicht mehr uneingeschränkt anwendbar sind. Während nämlich der Ausdruck Radikal (vgl. Th. I. S. 10) in der anorganischen Chemie den electroposi-

tiven Bestandtheil einer binären Verbindung, also einen Grundstoff bezeichnet, spricht die organische Chemie von *zusammengesetzten* Radikalen *), welche indessen fast ohne Ausnahme im isolirten Zustand unbekannt sind, und daher nur hypothetische Gultigkeit haben. Die organischen Säuren und Basen unterscheiden sich von ihren Namensverwandten in der anorganischen Chemie durch die Stufe ihrer Zusammensetzung, indem die ersteren in der Regel aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, also ternär zusammengesetzt sind, die letzteren dagegen ausser diesen Elementen immer Stickstoff enthalten **). Endlich verdient hier noch der Umstand hervorgehoben zu werden, dass gerade die wichtigsten Verbindungen der organischen Natur durch Indifferenz ausgezeichnet sind, ohne dass diese Indifferenz hier in Folge eines höheren Grades der Zusammensetzung

*) Man legt neuerdings dem Ausdruck Radikal in der organischen Chemie oftmals eine Bedeutung bei, die sich historisch nicht rechtfertigen lässt. Lavoisier, welcher diesen Terminus in die Chemie eingeführt hat, verstand unter Radikalen diejenigen Stoffe, welche, mit Sauerstoff verbunden, Säuren bilden. Da Lavoisier, wie der Name oxygène bezeugt, in allen Säuren Sauerstoff voraussetzte, so nahm er diesen auch in der Salz- und Flusssäure an, und musste diesen Säuren also ebenfalls ein hypothetisches säurefähiges Substrat, ein Radikal, zuschreiben. Diesen letzteren Umstand, dass nämlich *hypothetischen* Stoffen der Name Radikal gegeben wurde, hat man auf ungebührliche Weise urgirt, indem man in der organischen Chemie *gewisse, nicht für sich darstellbare, also hypothetische Verbindungen, welche die Rolle einfacher Körper spielen*, Radikale nennt.

**) Es ist hier nur die Absicht, die Unterschiede in der Zusammensetzung der organischen und anorganischen Säuren und Basen im Allgemeinen anzudeuten; die genaueren Angaben über diese Punkte müssen für den speciellen Theil verspart bleiben.

(wie bei den anorganischen Salzen und Doppelsalzen) eingetreten wäre, da sich diese Verbindungen nicht in nähere Bestandtheile zerlegen lassen.

§ 10.

Es ist bereits (§ 6) angeführt worden, dass ausser den Elementen des Wassers nur noch Kohlenstoff und Stickstoff zu den wesentlichen Bestandtheilen der organischen Verbindungen gehören, und dass der Stickstoff vorzugsweise in den Bestandtheilen der Thierkörper angetroffen wird. Der Kohlenstoff fehlt in keiner organischen Verbindung, und nimmt der Atomenmenge nach die höchste Stellung unter den vier organischen Grundstoffen ein. Der Wasserstoff giebt im Allgemeinen dem Kohlenstoff wenig an extensiver Bedeutung nach, und übertrifft diesen sogar in einigen Verbindungen, während dagegen der Stickstoff fast überall nur in geringer Atomenmenge auftritt. Die Menge des Sauerstoffs wechselt in den verschiedenen organischen Substanzen am meisten: in einigen fehlt er gänzlich, in anderen hält er den beiden erstgenannten Grundstoffen das Gleichgewicht, in noch anderen überragt er sogar diese letzteren. Allein in keiner organischen Verbindung ist der Sauerstoff in solcher Menge vorhanden, um den zugleich darin befindlichen Kohlenstoff und Wasserstoff vollständig oxydiren, d. h. ersteren in Kohlensäure ($= CO^2$), letzteren in Wasser ($= HO$) verwandeln zu können. Bezeichnet man daher allgemein die (stickstofffreien) organischen Verbindungen mit der Formel $C^xH^yO^z$, so ist x in allen Fällen kleiner, als $2x+y$. (Die Gegenwart des Stickstoffs bewirkt keine Veränderung in diesem Verhältniss des Sauerstoffs zum Kohlenstoff und Wasserstoff.)

§ 11.

Wollte man daher eine organische Substanz vollständig verbrennen, d. h. in Kohlensäure und Wasser verwandeln (der etwa gleichzeitig vorhandene Stickstoff ist wegen seiner chemischen Indifferenz zu einer Oxydation wenig geneigt, und entweicht daher, bei einer richtig geleiteten Verbrennung der organischen Substanz, isolirt in gasförmiger Gestalt): so wird diese Verwandlung bei erhöhter Temperatur zwar zum Theil durch den, in der organischen Substanz selbst enthaltenen Sauerstoff eingeleitet, aber nur durch weiteren, von aussen hinzuzuführenden Sauerstoff vollendet werden können. — Einer solchen Verbrennung bedient man sich in allen Fällen, um die Elementar-Zusammensetzung der organischen Verbindungen kennen zu lernen, indem man die Produkte der Verbrennung, Kohlensäure und Wasser (nebst dem, bei Anwendung stickstoffhaltiger Substanzen, frei gewordenen Stickstoffgas) auffängt, und aus dem Gewicht der ersteren das Gewicht des Kohlenstoffs, aus dem des zweiten das des Wasserstoffs, (aus dem Volumen des Stickgases die Menge dieses letzteren,) und endlich die Menge des Sauerstoffs dadurch berechnet, dass man das Gewicht der genannten Bestandtheile von dem Gewicht der analysirten organischen Substanz abzieht. (Wenn in der organischen Verbindung Schwefel, Phosphor oder Eisen zugegen sind, so werden diese durch Salpetersäure oxydirt, und nach den Regeln der anorganischen Analyse resp. als Schwefelsäure, Phosphorsäure und Eisenoxyd bestimmt.)

§ 12.

Um die angedeutete Operation auszuführen, mengt man die zu analysirende organische Substanz, nach-

dem das Gewicht derselben bestimmt worden ist, mit einem sauerstoffhaltigen Körper, (Kupferoxyd, chromsaurem Kali, chlorsaurem Kali,) welcher bei erhöhter Temperatur den zum vollständigen Verbrennen nöthigen Sauerstoff an die organische Substanz abtritt, und erhitzt das Gemenge in einem Glasrohr, das auf der einen Seite zugeschmolzen und auf der anderen nach der Reihe mit zwei Gefässen verbunden ist, von welchen das erstere Chlorcalcium, das zweite eine Auflösung von Ätzkali enthält, und deren Gewichte beide einzeln vor dem Versuch bestimmt worden sind. Das Chlorcalcium dient zur Verdichtung des bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampfs, die Kalilauge zur Absorption der gasförmigen Kohlensäure, so dass die Gewichtszunahmen, welche beide Gefässe nach Beendigung der Verbrennung zeigen, unmittelbar die Mengen des gebildeten Wassers und der Kohlensäure angeben. Berechnet man aus der bekannten Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure den Gehalt der organischen Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff, und zieht die Summen beider von dem Gewicht der analysirten Substanz ab, so bezeichnet die Differenz den Sauerstoffgehalt derselben, sofern nämlich kein Stickstoff an der Zusammensetzung Antheil hatte.

§ 13.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen geschieht die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf dieselbe Weise, wie im vorhergehenden § angegeben worden ist, während der Gehalt an Stickstoff durch einen zweiten Versuch besonders ermittelt werden muss. Bei stickstoffreicheren Verbindungen geschieht dies auf folgende Weise. Man verbrennt eine neue Menge der organischen Substanz, deren Gewicht in-

dessen nicht bestimmt zu werden braucht, auf die angegebene Weise, jedoch mit Hinweglassung des Kaliapparats, und fängt das Gemenge von Kohlensäure- und Stickgas in graduirten Cylindern über Quecksilber auf. Um das Volumenverhältniss beider Gasarten zu erfahren, bringt man etwas Kalilauge in die Cylinder, welche die Kohlensäure absorbirt, das Stickgas aber zurücklässt. Durch die so ermittelte relative Menge beider Gase wird aber zugleich die relative Zahl der Kohlenstoff- und Stickstoffatome ausgedrückt, da gleiche Volumina Kohlensäure- und Stickgas gleich viel Atome Kohlenstoff und Sticksfoff enthalten (denn CO^2 wird nach Th. I. S. 59 durch zwei Volumina repräsentirt, und dasselbe ist nach Th. I. S. 53 bei N der Fall). Aus dem absoluten Gewicht des Kohlenstoffs, welches (nebst dem des Wasserstoffs) durch die erste Verbrennung bestimmt wurde, und der relativen Menge des Kohlenstoffs zum Stickstoff lässt sich alsdann auch das absolute Gewicht des Stickstoffs berechnen. Diese, von Gay-Lussac angegebene, Methode wird die *qualitative* (richtiger *relative*) Bestimmung des Stickstoffgehaltes genannt. — Für die Analyse stickstoffärmerer Verbindungen ist eine andere Methode von Varrentrapp und Will *) vorgeschlagen worden. Es beruht dieselbe auf dem Umstand, dass stickstoffhaltige Substanzen, wenn sie bei höherer Temperatur mit den Hydraten der Alkalien behandelt werden, ihren ganzen Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak ausgeben. Leitet man das entweichende Ammoniakgas in verdünnte Salzsäure, und fällt man den gebildeten Salmiak mit Platinchlorid, so lässt sich aus der Menge des abgeschiedenen Ammoniumplatinchlorids ($= H^4NCl + PtCl^2$) die Menge des Stick-

*) Ann der Chem. und Pharm. XXXIX. 257.

stoffs berechnen. (Die angedeutete Methode setzt nur voraus, dass der Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure in der organischen Substanz vorhanden sei.)

§ 14.

Aus der, auf die angeführte Weise gefundenen, procentischen Zusammensetzung der analysirten Verbindung wird die stöchiometrische Formel derselben dadurch abgeleitet, dass man die procentischen Mengen der einzelnen Elemente durch die zugehörigen Mischungsgewichte dividirt, (da die Anzahl der Atome im umgekehrten Verhältniss der Mischungsgewichte steht,) und die erhaltenen Quotienten auf ihr kleinstes Verhältniss in ungebrochenen Zahlen reducirt. Da aber dies kleinste Verhältniss nicht in allen Fällen mit dem Äquivalent der organischen Verbindung zusammentrifft, sondern oftmals einer Vervielfältigung (oder gar, mit Rücksicht auf die vorkommenden unvermeidlichen Versuchsfehler, einer Correction) bedarf, um denjenigen stöchiometrischen Werth zu erlangen, welcher sich theils in den Verbindungen der fraglichen Substanz mit anderen Körpern von bekanntem Mischungsgewicht, theils in den Zersetzungserscheinungen derselben ausspricht: so müssen die unmittelbar abgeleiteten, oder s. g. *empirischen* Formeln durch näheres Eingehen auf die chemischen Verhältnisse der analysirten Substanzen controlirt und nöthigenfalls durch Vervielfaltigung (oder innerhalb gewisser Gränzen durch geringe Correctionen) der gefundenen Zahlenverhältnisse in *rationelle* Formeln umgewandelt werden.

§ 15.

Zu einer solchen Elementaranalyse eignet sich eine organische Substanz aber nur dann, wenn sie

sich durch gewisse Eigenthümlichkeiten als eine homogene chemische Verbindung ausweist, weil ein mechanisches Gemenge mehrerer näheren Bestandtheile, die dem Gesetz der festen stöchiometrischen Proportionen nicht unterworfen sind, bei jeder Analyse ein anderes Verhältniss der elementaren Bestandtheile liefern würde. Die Homogeneität einer organischen Substanz spricht sich am deutlichsten aus, wenn dieselbe für sich, oder doch in Verbindung mit einem andern (meistens anorganischen) Körper der Krystallisation fähig ist. In der That ist diese Fähigkeit vielen organischen Verbindungen eigen, und zwar besonders denjenigen, welche, wie z. B. die organischen Säuren und Basen, schon den anorganischen Verbindungen näher stehen. Dagegen geht die Krystallisirbarkeit gerade den wichtigsten organischen Verbindungen, welche sich als solche durch ihre weite Verbreitung in der Thier- und Pflanzenwelt zu erkennen geben, grösstentheils ab, so dass man sich hier nach einem anderen Merkmal ihrer Homogeneität umzusehen hat. Als solches dient alsdann besonders das Verhalten der organischen Substanzen gegen die verschiedenen Lösungsmittel, als Wasser, Weingeist, Äther, verdünnte Säuren und Alkalien u. s. w., welche die fragliche Substanz entweder vollständig auflösen, oder ganz unaufgelöst lassen müssen, indem vorauszusetzen ist, dass die verschiedenen Bestandtheile eines mechanischen Gemenges sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit oder Unauflöslichkeit nicht gegen alle Lösungsmittel auf gleiche Weise verhalten werden. Es versteht sich von selbst, dass dies Verhalten auch bei krystallisirbaren Körpern nicht ausser Acht gelassen werden darf. Ausserdem legt man bei der Beurtheilung der Reinheit organischer Verbindungen in der Regel auf Farblosigkeit derselben ein besonderes Ge-

wicht, weil diese Eigenschaft in der That den meisten und wichtigsten Bestandtheilen der organischen Natur zukommt, indem selbst die eigentlichen Farbstoffe erst aus der Oxydation an sich farbloser Verbindungen hervorzugehen scheinen. In solchen Fällen endlich, wo die organische Substanz tropfbarflüssig ist, und sich unzersetzt verflüchtigen lässt, dient die Nachweisung eines festen Siedepunktes als Kennzeichen ihrer Gleichartigkeit. Diese letztere Methode findet indessen seltener bei den unmittelbaren Bestandtheilen der Thier- und Pflanzenkörper, als bei den Zersetzungsprodukten derselben Anwendung.

§ 16.

In Bezug auf die Volumen-Verhältnisse der flüchtigen organischen Verbindungen verdient im Allgemeinen hervorgehoben zu werden, dass bei den meisten derselben *ein* Äquivalent in der Regel *vier*, oder seltener *zwei* Volumina im gasförmigen Zustand einnimmt; hier, wie immer, auf das Volumen des Sauerstoff-Atoms als Einheit bezogen. Für andere Grössen der Äquivalent-Volumina giebt es nur einzelne und zum Theil unsichere Belege. — Ferner ist zu bemerken, dass die Verdichtungen der Bestandtheile in den flüchtigen organischen Verbindungen im Allgemeinen weit grösser sind, als solche bei den zusammengesetzten Gasen der anorganischen Natur vorkommen. Vgl. Th. I. S. 18.

§ 17.

Diejenigen Substanzen, welche die organische Natur unmittelbar darbietet, sind fast ohne Ausnahme Gemenge mehrerer näheren Bestandtheile, die nicht nach festen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt sind. Die Scheidung dieser näheren Be-

standtheile geschieht, wie schon oben (§ 15) angedeutet worden ist, durch Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel, welche man nach der Reihe, entweder bei der gewöhnlichen, oder bei erhöhter Temperatur, auf die gemengten Stoffe einwirken lässt. Zu dieser Trennung der organischen Gemenge sind besonders das Wasser, der Weingeist in seinen verschiedenen Graden der Verdünnung und der Äther geeignet, weil die indifferente Beschaffenheit dieser drei Körper erwarten lässt, dass die ursprüngliche Beschaffenheit der zu trennenden organischen Stoffe durch dieselben keine Änderung erleiden werde. Weniger sind die verdünnten Säuren und Alkalien zu diesem Zweck geeignet, weil dieselben durch Ausübung disponirender Verwandtschaften leicht Produkte anstatt der Edukte als Resultate der Analyse ergeben können. Diesem letzteren Vorwurf sind in einigen Fällen sogar die drei erstgenannten Lösungsmittel ausgesetzt, welche, wenn sie auch an sich keine chemische Veränderung der organischen Stoffe bewirken, dennoch bisweilen eine chemische Wechselwirkung der organischen Stoffe selbst dadurch vermitteln können, dass sie diesen letzteren, welche in fester Form nicht auf einander reagiren konnten, die zum chemischen Process erforderliche Beweglichkeit der Atome ertheilen. S. unten das Amygdalin. Aus diesem Grunde können die Resultate solcher Analysen, durch welche die näheren Bestandtheile organischer Gemenge ermittelt werden, je nach der Reihenfolge der angewendeten Lösungsmittel verschieden ausfallen, so dass es oft schwer hält, zu entscheiden, ob ein abgeschiedener Stoff schon als solcher in der analysirten Verbindung enthalten war, oder erst während der Analyse gebildet wurde.

§ 18.

Es ist schon im Vorhergehenden (durch Unterscheidung der empirischen und rationellen Formeln) darauf hingewiesen worden, dass die Frage nach der chemischen Constitution einer organischen Substanz keineswegs mit der Elementar-Analyse derselben erschöpft ist. Schon das Auftreten der isomerischen Verbindungen führt hin zu der weiteren Frage, wie die Gruppirung der aufgefundenen Elemente vorzustellen, und durch eine rationelle Formel auszudrücken sei. Welche Grundsätze bei Aufstellung der rationellen Formeln zu befolgen seien, kann erst in den betreffenden einzelnen Fällen auseinandergesetzt werden. Im Allgemeinen lässt sich nur so viel hervorheben, dass das Bestreben der neueren Chemie darauf gerichtet ist, zugleich eine *Analogie* und *Unterscheidung* zwischen den organischen und anorganischen Verbindungen dadurch festzustellen, dass auch in den ersteren gewisse, jedoch *zusammengesetzte, Radikale* vorausgesetzt werden. Diese zusammengesetzten Radikale müssen daher als solche in den organischen Verbindungen denselben Platz einnehmen, wie die electropositiven Bestandtheile in den anorganischen binären Verbindungen *), und demnach immer mit einem electronegativen Körper vereinigt sein. Als electronegatives Glied tritt in den unmittelbaren Produkten des Thier- und Pflanzenreichs fast ohne Ausnahme der Sauerstoff auf; in manchen Fällen aber lässt sich der Sauerstoff durch andere Zünder künstlich ersetzen.

*) Es ist daher ganz unrichtig, wenn man einen Körper, wie das Cyan, schlechthin ein zusammengesetztes Radikal nennt. In der Cyansäure (= CyO) wird Niemand dem Cyan diesen Namen streitig machen; in der Blausäure (= HCy) dagegen ist das Cyan das electronegative Glied, und der Wasserstoff das Radikal.

Und eben dieser letztere Umstand dient der Annahme organischer Radikale, die für sich fast durchweg unbekannt sind, als wesentlichste Stütze.

§ 19.

Ungeachtet die organische Chemie eine hinlängliche Anzahl von Elementar-Analysen aufzuweisen hat, um wenigstens durch empirische Formeln eine allgemeine Übersicht über die Zusammensetzung der Hauptgruppen der organischen Verbindungen zu geben: so hat doch die rationelle Deutung dieser Formeln weder den Grad von Ausdehnung noch von Sicherheit erlangt, dass darauf schon gegenwärtig eine streng wissenschaftliche Eintheilung der organischen Chemie gegründet werden könnte. Es bleibt also nichts anderes übrig, als die organischen Verbindungen theils nach dem Vorwalten ihrer Elemente, theils nach der Ähnlichkeit ihrer chemischen Charaktere in einzelne Gruppen zu bringen, um dadurch die Übersicht über die grosse Zahl dieser Verbindungen zu erleichtern. Wenn bei dieser Gruppirung zugleich auf den Grad der Verbreitung der einzelnen Stoffe Rücksicht genommen, und eine Trennung der unmittelbar in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Stoffe von den künstlich erzeugten Produkten beobachtet wird, so erreicht man dadurch den Vortheil, dass man ein deutlicheres Bild von der Zusammensetzung der beiden organischen Reiche erhält. Aus diesem Grunde ist auch die Trennung der Pflanzen- und Thierchemie beizubehalten. Man hat zwar gegen diese Abtheilung eingewendet, dass die meisten und wichtigsten Bestandtheile der Thierkörper auch in den Pflanzen angetroffen würden; allein theils ist die Identität dieser Thier- und Pflanzenbestandtheile keineswegs überall vollständig nachgewiesen,

theils zieht die Verschiedenheit des Vorkommens dieser Stoffe auch eine Verschiedenheit des chemischen Verfahrens bei der Darstellung derselben nach sich, so dass doch wiederum eine getrennte Betrachtung der Thier- und Pflanzenstoffe nothwendig wird. Was aber die Hauptsache ist, es würde die grosse Einfachheit und Übereinstimmung, welche die Thierkörper (wenigstens innerhalb der höheren Klassen) in der Zusammensetzung zeigen, übersehen werden, wenn man Pflanzen- und Thierchemie zusammenwerfen wollte.

Pflanzenchemie.

Abschnitt I.

Unmittelbare Produkte des Pflanzenreichs.

Abtheilung I.

Bestandtheile der Pflanzen von allgemeinerer Verbreitung.

Der Begriff der allgemeiner verbreiteten Pflanzen-Bestandtheile würde keiner näheren Erklärung bedürfen, wenn derselbe seinem strengen Wortverstande nach zur Geltung käme. Allein in demselben Sinne, in welchem z. B. Kieselsäure, Thonerde, Kalk u. s. w. allgemein verbreitete Bestandtheile des Mineralreichs genannt werden müssen, würden nur sehr wenige Pflanzen-Bestandtheile auf diesen Namen Anspruch haben, indem die meisten mit ein und demselben Namen belegten Substanzen, je nach Verschiedenheit ihrer Mutterpflanze, entweder bei gleicher Zusammensetzung solche Abweichungen in ihrem übrigen Verhalten zeigen, welche bei isomerischen Verbindungen vorkommen können, oder bei grösserer Übereinstimmung in ihren übrigen Eigenschaften eine verschiedene Elementar-Zusammensetzung besitzen, obgleich in diesem letzteren Fall die Verschiedenheit der Zusammensetzung wiederum einer gewissen Gesetzmässigkeit unterliegt.

Erste Gruppe.

Zellenstoff, Stärke, Gummi und Zucker.

Die chemische Ähnlichkeit dieser Substanzen giebt sich zunächst in ihrer Zusammensetzung zu erkennen. Sie sind sämmtlich stickstofffrei, und ihre drei elementaren Bestandtheile: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff halten einander der Atomenmenge nach merklich das Gleichgewicht, ein Umstand, der die chemische Indifferenz dieser Gruppe zu erklären scheint. In allen sind Sauerstoff und Wasserstoff in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss zugegen. Ihre Familienähnlichkeit spricht sich ferner darin aus, dass sie sich zum Theil unter gewissen Umständen in einander umwandeln lassen. — Die beiden ersteren besitzen organische Struktur, das Gummi ist vollkommen amorph, und nur der Zucker der Krystallisation fähig. Sie theilen mit den meisten unmittelbaren Produkten des Pflanzen- und Thierreichs die Eigenschaft, dass sie sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen.

Erstes Kapitel.

Zellenstoff.

Der *Zellenstoff, Membranenstoff, Cellulose,* ist unter allen Pflanzenstoffen am weitesten verbreitet, indem derselbe nicht allein ohne Ausnahme in jeder Pflanze vorkommt, sondern auch alle übrigen, ihn begleitenden Bestandtheile der Pflanzen der Menge nach übertrifft. Da der Zellenstoff den Hauptbestandtheil der Holzfaser ausmacht, so findet er sich am reichlichsten in den holzartigen Gewächsen, die gegen 96 p. C. Holzfaser enthalten. Der Zellenstoff bildet ferner denjenigen Bestandtheil, welchem der Lein,

Linum usitatissimum, Hanf, Cannabis sativa, die Baumwolle, Gossypium, und die übrigen Vegetabilien, die zur Verfertigung von Gespinnsten, zur Papierfabrikation u. s. w. benutzt werden, ihre technische Anwendbarkeit verdanken. Die früher unter den Namen Medullin, Fungin, Lichenin unterschiedenen Substanzen fallen im Wesentlichen mit dem Zellenstoff zusammen.

Die Darstellung des Zellenstoffs beruht auf dem indifferenten Verhalten desselben gegen alle, selbst die stärkeren Lösungsmittel. Da aber der Zellenstoff der Hölzer, wie Payen *) gezeigt hat, meistens holzige Inkrustirungen von anderer Zusammensetzung einschliesst, die ebenfalls den Lösungsmitteln grossen Widerstand leisten: so wählt man zur Darstellung am besten solche Pflanzenstoffe, bei welchen dies nicht der Fall ist, z. B. Baumwolle, Hollundermark, alte Leinwand u. s. w. Nachdem diese oder ähnliche Stoffe mechanisch zerkleinert, und mit heissem Wasser gewaschen sind, werden dieselben mehrere Stunden lang der Einwirkung einer verdünnten Ätzkalilösung (1 Th. Ätzkali auf 10 Th. Wasser) bei 80 — 100° ausgesetzt, und, nach Entfernung des Alkalis durch Waschen und Auspressen, unter Wasser mit einem Strom von Chlorgas behandelt. Die ausgewaschene Masse wird dann nochmals mit einer sehr verdünnten Ätzkalilösung (1 Th. Ätzkali auf 50 Th. Wasser) digerirt, nach beendeter Digestion mit Essig-

*) Payen's zahlreiche Arbeiten über die Cellulose, welche am meisten zur chemischen Kenntniss dieses Körpers beigetragen haben, finden sich an vielen Orten in den Comptes rendus, und den Ann. des sciences naturelles, besonders vom Jahr 1839 und 40, zerstreut. Eine Übersicht derselben giebt Dumas in seinem Handb. der angewandten Chemie, Bd VI. S. 3 — 22.

säure versetzt, und endlich nach der Reihe mit kochendem Wasser, Alkohol und Äther erschöpft und getrocknet. — Die Behandlung mit Kali dient zur Entfernung einer, dem meisten Zellenstoff hartnäckig anhängenden, stickstoffhaltigen Substanz. Die Anwendung des Chlors ist nicht in allen Fällen erforderlich, und scheint besonders darauf zu beruhen, dass dasselbe die oberflächlichen und schwächer aggregirten Schichten des Zellenstoffs selbst zerstört, und dadurch die freie Einwirkung der folgenden Lösungsmittel begünstigt.

Der Zellenstoff ist weiss, fest, durchscheinend, und, wie aus der Darstellung hervorgeht, unlöslich in Wasser, Weingeist und Äther. Sein spec. Gew. ist 1,525. Verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure greifen ihn nicht merklich an; concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Färbung auf; desgleichen concentrirte Phosphorsäure. Ätzende Alkalien üben zwar eine lösende Kraft auf den Zellenstoff aus, aber die Auflösung erfolgt sehr langsam und oberflächlich. Das Chlor zerstört den Zellenstoff vollständig, wenn es durch Wärme unterstützt wird; wässrige Iodlösung ist ohne Einwirkung.

Payen leitet aus seinen Analysen des Zellenstoffs die Formel $C^{12}H^{10}O^{10} = C^{12}H^{9}O^{9}+HO$ ab, während Mulder aus den Analysen Fromberg's eine Formel berechnet, deren kleinster Ausdruck $= C^{8}H^{7}O^{7}$ ist. (Mulder selbst gebraucht immer die dreimal grössere Formel $C^{24}H^{21}O^{21}$.) Beide stimmen in der Hauptsache überein, dass nämlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss der Wasserbildung zugegen sind. Die Bestimmung der relativen Menge dieser beiden Elemente gegen die des Kohlenstoffs ist bei Verbindungen dieser Art mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, weil die Temperatur, bei welcher

der Zellenstoff vor der Analyse getrocknet wird, grossen Einfluss auf die Bestimmung dieses Verhältnisses haben muss *). Ausserdem aber ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Zusammensetzung des Zellenstoffs an sich in dieser Beziehung kleine Verschiedenheiten darbietet, welche entweder von der Art seiner Mutterpflanze, oder von dem Alter derselben abhängen.

Die bedeutenden Differenzen, welche die früheren Analysen der Holzfaser verschiedener Bäume von Prout, Gay-Lussac und Thenard unter sich zeigen, erklären sich nach Payen's Beobachtung aus dem Umstand, dass der Zellenstoff der Hölzer, namentlich der dichten, schweren Varietäten, eine harte, spröde, amorphe Substanz in mehr oder weniger dicken Schichten einschliesst, welche reicher an Kohlenstoff, als der Zellenstoff ist, und zugleich etwas mehr Wasserstoff, als dem Verhältniss der Wasserbildung entspricht, zu enthalten scheint. Diese *holzigen Inkrustirungen* lassen sich durch ein ähnliches Verfahren, wie oben bei der Darstellung des Zellenstoffs angegeben ist, aus den Hölzern ausziehen, nur müssen diese letzteren sehr sorgfältig durch Feilen und Zerreiben zerkleinert, und bei der Behandlung mit Kalilösung im Ölbade beinahe bis zur Trockne eingekocht werden, ohne indessen die Hitze so weit zu treiben, dass sich Wasserstoffgas entwickelt. Der Zellenstoff erleidet bei dieser Operation keine Verän-

*) Schaffner (Ann. der Chem. und Pharm. L. 148.) hat dies durch direkte Versuche mit mehreren gereinigten Marksubstanzen nachgewiesen. So fand derselbe z. B., dass sich die Zusammensetzung des Marks der Klettenwurzel, je nachdem dasselbe bei 100, 150 oder 210° getrocknet war, resp. durch die Formeln $C^{19}H^{15}O^{15}$, $C^{16}H^{11}O^{11}$ und $C^{11}H^{7}O^{7}$, ausdrücken liess. Bei der zuletzt genannten Temperatur hatte sich die Marksubstanz indessen schon gebräunt, also schon eine Zersetzung erlitten.

derung. Ob aber die, vom Alkali aufgenommene, und aus der wässrigen Lösung desselben durch Salzsäure in graubraunen Flocken fällbare, Substanz als identisch mit den ursprünglichen Inkrustirungen zu betrachten sei, wie Payen annimmt, ist sehr zu bezweifeln. Payen hat diese Flocken durch Ausziehen mit Alkohol und Äther in drei verschiedene Substanzen zerlegt, und die Elementar-Zusammensetzung derselben ermittelt, scheint aber selbst keinen sonderlichen Werth auf diese Stoffe zu legen, da er für dieselben weder Formeln berechnet, noch Namen aufgestellt hat. Es möge daher die Bemerkung genügen, dass Payen für die holzigen Inkrustirungen im Ganzen, welche von einigen Chemikern *Lignin* genannt werden, die Formel $C^{35}H^{24}O^{20}$ gefunden hat *).

*) Mulder (Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie; aus dem Holländischen von J. Moleschott; Heidelberg 1844 S. 209) hält diese Formel aus dem Grunde für unrichtig, weil der Zellenstoff [wie Payen selbst zugiebt] nicht unauflöslich in ätzenden Alkalien sei, und daher bei der Sättigung des Alkalis mit Salzsäure gleichzeitig mit dem inkrustirenden Stoff ausgefällt werden müsse. Diese Bemerkung ist richtig, wenn der Zellenstoff bei seiner Auflösung in ätzenden Alkalien nicht so modificirt wird, dass er seine ursprüngliche Unlöslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren einbüsst. Es scheint dieser Punkt noch nicht durch Versuche ermittelt zu sein. — Die Art und Weise aber, wie Mulder selbst (a. a. O. S. 210.) die Formel der holzigen Inkrustirungen entwickelt, (indem er von einer, aus den Analysen v. Baumhauer's und Fromberg's abgeleiteten Formel der Hölzer [$= C^{64}H^{44}O^{39}$] die Formel des Zellenstoffs abzieht, und den Rest als die Zusammensetzung der holzigen Inkrustirungen ansieht: $C^{64}H^{44}O^{59} - C^{24}H^{21}O^{21} = C^{40}H^{23}O^{18}$) beruht auf eben so willkührlichen als unwahrscheinlichen Voraussetzungen. Diese indirekte Ableitung wäre offenbar nur dann richtig, wenn die Hölzer immer in einem festen stöchiometrischen Verhältniss aus Zellenstoff und holzigen Ablagerungen zusam-

Anhang zum Zellenstoff. — Auf der Gränze zwischen dem Zellenstoff und der, im nächsten Kapitel abzuhandelnden, Stärke stehen gewisse Substanzen, welche durch eine weniger feste Aggregation vom eigentlichen Zellenstoff verschieden sind, und sich in dieser Beziehung der Stärke annähern, ohne indessen die dieser letzteren eigenthümliche Struktur und Körnerform zu besitzen. Diese Übergangsglieder haben nämlich die Eigenschaft, beim Kochen mit Wasser eine schleimige Auflösung, welche beim Erkalten gallertartig gesteht, zu bilden, und durch Iod, ähnlich wie die Stärke, blau gefärbt zu werden. Zu diesen Substanzen gehört namentlich die *stärkmehlartige Faser* der Kartoffeln, welche nach dem Auswaschen der eigentlichen Stärke zurückbleibt und 7 — 9 p. C. von den Kartoffeln ausmacht, so wie ferner die s. g. *Moosstärke* von der Cetraria islandica und einigen anderen Flechten, welche durch folgendes Verfahren dargestellt werden kann. Man weicht das Isländische Moos mit Wasser ein, entzieht demselben durch kohlensaures Kali einen, in Wasser fast unlöslichen, bitteren Stoff (das Cetrarin), wäscht es mit kaltem Wasser aus, und filtrirt die siedende Auflösung durch

---

mengesetzt wären, was bei zwei Substanzen, welche, wie die mikroskopische Analyse zeigt, nicht chemisch gemischt, sondern mechanisch gemengt, und neben einander gelagert sind, mehr als unwahrscheinlich ist. Wollte man aber auch diese Voraussetzung zugeben, so hätten doch Versuche, oder wenigstens Wahrscheinlichkeitsgründe beigebracht werden müssen, um gerade das bestimmte Verhältniss zwischen den beiden Bestandtheilen der Hölzer, welches der angeführten Rechnung zum Grunde liegt, gerechtfertigt erscheinen zu lassen; denn die Formel des inkrustirenden Stoffs wird offenbar ganz verschieden ausfallen, je nachdem eine grössere oder geringere Menge Zellenstoff von der Zusammensetzung der Hölzer abgezogen wird.

Leinen. Die anfangs farblose Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer grauen Gallerte, die im vollkommen trocknen Zustand schwarz ist. Diese Färbung rührt her von einem beigemengten Extractivstoff, und verschwindet beim abermaligen Auflösen der Moosstärke in kochendem Wasser, da der Extractivstoff beim Eintrocknen unlöslich wird. Die Moosstärke ist geschmacklos, besitzt aber einen eigenthümlichen, hartnäckig anhängenden Geruch. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser; die siedende Auflösung bildet nach dem Erkalten eine nicht klebende Auflösung. Ihre Zusammensetzung stimmt nach Payen mit der des Zellenstoffs überein. — Als eine Mittelstufe zwischen Zellenstoff und Stärke scheint auch diejenige Substanz zu betrachten zu sein, welche Schleiden in den Zellenwänden mehrerer Samenlappen (von Tropaeolum majus, Tamarindus indica, Schotia latifolia und speciosa, Hymenaea Courbaril, Mucuna urens und gigantea) beobachtet, und wegen ihrer Eigenschaft, durch Iodtinctur gebläut zu werden, *Amyloid* genannt hat.

Zweites Kapitel.

Stärke.

Die *Stärke* oder das *Stärkmehl, Amylum,* ist nächst dem Zellenstoff am weitesten im Pflanzenreich verbreitet, da sie sich bei den Dikotyledoneen, den Monokotyledoneen und den akotyledonischen Gefässpflanzen (wenigstens zu irgend einer Jahreszeit) in allen Theilen, von der Wurzel bis zum Pollenkorne und dem Samenkerne, vorfindet. In grösster Menge ist sie enthalten in den Zellen knolliger Wurzeln und Rhizome (z. B. von Solanum tuberosum, Convolvulus

Batatas, Iatropha Manihot, Maranta arundinacea und indica, Arum esculentum etc.), im Marke vieler Stämme (Palmen, Cykadeen), im Parenchym der Zwiebeln (Asphodeleen), im Eiweisskörper der Samen (Gräser) und in den Kotyledonen des Keims (Papilionaceen). In der Rinde und im Splint der Bäume findet sich die Stärke zur Winterszeit ebenfalls, jedoch in geringer Menge, abgelagert. In den Parenchymzellen der Blätter kommt sie oft in Gesellschaft des Chlorophylls vor u. s. w.

Am leichtesten erhält man die Stärke aus den Kartoffeln, indem man dieselben zerreibt, mit kaltem Wasser anrührt, und den Brei in grober Leinwand unter Wasser knetet, wobei die stärkmehlähnliche Faser (s. oben S. 25) zurückbleibt, die Stärkekörnchen aber mit dem Wasser durch die Maschen der Leinwand dringen. Die Stärke wird alsdann noch einigemale mit kaltem Wasser angerührt, und dies letztere von der sich leicht absetzenden Stärke dekantirt. — Die Darstellung der Stärke aus dem Mehl der Cerealien, namentlich des Weizens, geschieht im Ganzen auf dieselbe Weise; da jedoch die Stärke in den Mehlarten von einem stickstoffhaltigen Körper, dem s. g. Kleber, begleitet ist, welcher sich schwer auf mechanischem Wege von der Stärke trennen lässt: so lässt man bei der Stärke-Fabrikation im Grossen entweder das Wasser so lange über dem Gemenge von Stärke und Kleber stehen, bis es (durch Essiggährung) sauer geworden ist, wo alsdann die Säure den Kleber auflöst, oder man wendet eine schwache Natronlösung (20 Gran Ätznatron auf 1 Pfund Wasser) an, welche auf das Stärkmehl nicht merklich einwirkt, den Kleber aber auflöst.

Die Stärke bildet weisse, glänzende, zwischen den Fingern knirschende und zart anzufühlende Körnchen,

welche im getrockneten Zustand wenig an einander adhäriren. Die Gestalt derselben richtet sich nach der Form der Zelle, in welcher sie sich gebildet haben; im Allgemeinen sind die runden oder sphärischen Formen vorherrschend, doch zeigen sich häufig mannigfache Abweichungen, welche zum Theil dadurch entstehen, dass mehrere, in derselben Zelle eingeschlossene Stärkmehlkörnchen sich gegenseitig an der freien Ausdehnung nach allen Seiten verhindern. Jedes einzelne Körnchen besteht aus mehreren concentrischen Schichten, von welchen die äusseren eine grössere Dichtigkeit besitzen. Der Durchmesser dieser Körnchen wechselt sehr, sowohl bei ein- und derselben, als auch bei verschiedenen Pflanzen. Jedoch lässt sich in letzterer Beziehung mit ziemlicher Genauigkeit ein Maximum für eine jede Stärkmehlart aufstellen, so dass z. B. der grösste Durchmesser der Kartoffelstärke 0,185, der Weizenstärke 0,050, des Arrow root 0,045, der Stärke aus dem Runkelrübensamen 0,004 Millimeter nicht übersteigt, wie die zahlreichen Messungen von Raspail und Payen bewiesen haben. Das spec. Gew. der Stärke beträgt nach Berzelius 1,53, dürfte aber bei verschiedenen Arten geringen Schwankungen unterliegen.

Das Verhalten der Stärke zum Wasser ist Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen *) gewesen, da die Temperatur hiebei sehr in Betracht kommt. Kaltes Wasser und solches, dessen Temperatur unterhalb 55° sich befindet, ist ohne weitere Einwirkung, als dass ein Theil desselben mechanisch eingesogen und dadurch eine Volumensvermehrung der

*) Eine kritische Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten über das Stärkmehl giebt Poggendorff in seinen Ann. XXXVII. 114.

Stärkmehlkörnchen verursacht wird. Wärmeres Wasser wird in grösserer Menge absorbirt, und zwar besonders von den innèren, weniger cohärenten Schichten, deren stärkeres Anschwellen daher ein Zerplatzen der äusseren Schichten zur Folge hat. Dieses Zerplatzen tritt zuerst bei den jüngeren Körnchen ein, wird mit Zunahme der Temperatur immer allgemeiner, und lässt sich namentlich bei 72° sehr deutlich beobachten. Erhitzt man die Stärke mit einer hinreichenden Menge Wasser bis zum Sieden, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich filtriren lässt, und in welcher alsdann mit Hülfe des Mikroskops weder Kügelchen, noch eine feste Substanz in anderer Form entdeckt werden kann, während die äusseren, dichteren Schichten auf dem Filtrum zurückbleiben, aber kaum 1 p. C. von dem Stärkmehl ausmachen, und sich ebenfalls lösen, wenn das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird. Beim Erkalten erstarrt die Auflösung je nach der Menge der aufgelösten Stärke zu einer gallertartigen Masse, Kleister, von grösserer oder geringerer Consistenz. Zerreibt man Stärke mit etwas kaltem Wasser, am besten unter Zusatz von grobem Quarzsand, um die äusseren dichteren Schichten zu zerreissen, so löst selbst kaltes Wasser eine grosse Menge Stärke auf, welche in dem Filtrat durch die weiter unten anzugebenden Reactionen nachgewiesen werden kann *). Aus diesem Umstand geht auf un-

*) Payen und Persoz behaupten zwar, dass die Stärke über 99 p. C. einer in kaltem Wasser ganz unauflöslichen Substanz enthalte, und scheinen bei den meisten Chemikern Glauben gefunden zu haben. Wer aber die Versuche von Guérin-Varry (Ann. de chim. et de phys. LVI. 225. und LX 32.), welche sich auf die Löslichkeit der Stärke in kaltem Wasser beziehen, wiederholen will, wird sich leicht von der Richtigkeit derselben überzeugen. — In einer mit kaltem Wasser bereiteten Stärkelösung, welche

zweideutige Weise hervor, dass die Unauflöslichkeit der *ganzen* Stärkmehlkörnchen in kaltem Wasser auf der grösseren Dichtigkeit der äusseren Schichten beruht, da der gelöste Theil der Stärke sowohl in der Zusammensetzung, als auch in seinen übrigen Eigenschaften, mit dem ungelösten Theil übereinstimmt.

Über das Verhalten der Stärke gegen Wasser von höherer Temperatur hat Jacquelain interessante Versuche angestellt. Wird Stärke mit ihrem 5—10-fachen Gewicht Wasser einige Stunden lang in einem verschlossenen Gefäss einer Temperatur von 150° ausgesetzt, so löst sie sich fast vollständig auf, und kann bei der Siedhitze filtrirt werden. Allein beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich ein grosser Theil der Stärke in Form von weissen, matten, undurchsichtigen Kügelchen ab, deren Durchmesser ungefähr ein Tausendstel Millimeter beträgt. Diese Kügelchen sind in Wasser von der gewöhnlichen Temperatur sehr wenig, in Wasser von 70° und darüber in beträchtlicher Menge löslich, und die Auflösung verhält sich gegen Reagentien, wie gewöhnliche Stärke, von welcher die Kügelchen auch in der Zusammensetzung nicht abweichen. Es muss diese Fähigkeit der Stärke, selbst nach ihrer Auflösung in Wasser, wiederum die sphärische Gestalt anzunehmen, als ein Rest der organischen Kraft angesehen werden, welcher die Stärkmehlkörnchen ihre ursprüngliche Gestalt verdanken.

In Weingeist, Äther, fetten und flüchtigen Ölen ist die Stärke ganz unauflöslich. Von ihrem Verhalten

---

mehrere male filtrirt worden war, und von Iod stark blau gefärbt wurde, konnte ich unter dem Mikroskop (bei reichlich 500facher Vergrösserung) keine Spur einer suspendirten Substanz entdecken. Wer hier keine wirkliche Auflösung zugeben will, mit dem ist freilich nicht zu streiten.

gegen andere Lösungsmittel wird weiter unten die Rede sein.

Während früher von mehreren Chemikern die Behauptung ausgesprochen wurde, dass die Substanz der Stärkmehlkörnchen nicht durchweg homogen sei, ist man in neuester Zeit darüber einig, dass alle Schichten aus ein und demselben Stoff bestehen, und dass die verschiedene Löslichkeit dieser Schichten lediglich auf einer grösseren oder geringeren Cohäsion derselben beruht. Ferner lässt sich als ausgemacht annehmen, dass die Zusammensetzung der trocknen Stärke, sowohl im isolirten Zustand, als in ihrer Verbindung mit Bleioxyd, der Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ entspricht, welche mit den meisten und glaubwürdigsten Analysen übereinstimmt *). Die nicht getrocknete Stärke enthält, wie sich dies voraussehen lässt, eine von der Temperatur und dem Feuchtigkeitszustand der Luft abhängige Menge hygroskopischen Wassers, welches als solches nicht in festen chemischen Proportionen zugegen sein kann, und sich daher auch nicht durch Formeln ausdrücken lässt.

Das Verhalten der Stärke zum Iod ist so eigenthümlich, dass es am häufigsten zur Auffindung und Unterscheidung der Stärke von anderen Substanzen benutzt wird. Wenn nämlich Stärke entweder mit kaltem Wasser angerührt, oder in heissem Wasser

*) Zwar behauptet Payen (Ann. de chim. et de phys. LXV. 253.), dass die Verbindung der Stärke mit Bleioxyd nach der Formel $2PbO+C^{12}H^{9}O^{9}$ zusammengesetzt sei, und dass dieselbe Formel auch der bei 180° getrockneten Stärke zukomme; allein Mulder (Physiol. Chem. S. 218.) hat gezeigt, dass die bei 100° getrocknete Stärke nichts an Gewicht verliert, wenn sie einer Temperatur von 180° ausgesetzt wird, und dass auch die an Bleioxyd gebundene Stärke die oben im Text angegebene Zusammensetzung besitzt.

aufgelöst wird, so entsteht auf Zusatz von Iodlösung eine blaue oder violette Färbung. Ist die Menge der aufgelösten Stärke im Verhältniss zu dem Wasser gering, so tritt keine Fällung ein. Jedoch kann selbst in diesem Fall die Abscheidung der Iodstärke durch Zusatz der meisten Säuren, und vieler Salze augenblicklich hervorgerufen werden. Eine mit Iod blau gefärbte Stärkelösung verliert ihre Farbe, wenn sie nahe bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt wird; beim Erkalten erlangt sie dieselbe wieder, und dieser Versuch kann einigemal wiederholt werden, bis die Lösung auch nach dem Erkalten farblos bleibt. Diese Entfärbung scheint darauf zu beruhen, dass das Iod bei der höheren Temperatur das Wasser zerlegt, und mit dessen Elementen einerseits Iodwasserstoff, andererseits Iodsäure bildet, (aus 5HO und 6I wird 5HI und IO^5,) während der umgekehrte Process bei der gewöhnlichen Temperatur eintritt; wird dieser Versuch zu oft wiederholt, so verflüchtigt sich der Iodwasserstoff, so dass beim Erkalten kein Iod frei werden, und mithin die blaue Färbung nicht wieder eintreten kann, weil Iodsäure nicht auf Stärke reagirt. — Lassaigne will gefunden haben, dass die Iodstärke eine constante, der Formel $C^{12}H^{10}O^{10}+I$ entsprechende Zusammensetzung besitze, wonach der Iodgehalt gegen 43 p. C. betragen müsste. Dagegen behauptet Payen, dass die Iodstärke als Maximum 7 p. C. Iod enthalte, (welches dem Verhältniss von 10 At. Stärke auf 1 At. Iod nahe kommen würde,) und überhaupt nicht als eine chemische Verbindung, sondern als ein Körper zu betrachten sei, in welchem sich das Iod in ähnlicher Weise auf die Stärke niedergeschlagen habe, wie dies bei der Fixirung der Farbstoffe auf Baumwolle, Leinen u. s. w. der Fall ist. Mit dieser letzteren Annahme scheint aber der

Umstand im Widerspruch zu stehen, dass die Iodstärke eine weit grössere Beständigkeit, als die reine Stärke, besitzt, und namentlich einer Temperatur von 200 — 220° ausgesetzt werden kann, ohne sich vollständig zu entfärben und diejenigen Veränderungen zu erleiden, welchen, wie später gezeigt werden soll, die reine Stärke bei dieser Temperatur unterliegt.

Die Stärke wird aus ihrer wässrigen Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd, so wie durch Kalk- und Barytwasser weiss niedergeschlagen. Auch Galläpfelaufguss erzeugt in der kalten Stärkelösung eine hellgelbliche Trübung, die aber schon bei einer Temperatur von 36° verschwindet, und erst wieder beim Erkalten bis auf 30° zum Vorschein kommt.

Die Abweichungen der aus verschiedenen Pflanzen gewonnenen Stärkmehlarten beschränken sich grösstentheils auf eine Verschiedenheit der Grösse und Gestalt der Körnchen. Doch kommen hin und wieder auch einige andere Abweichungen vor. So bildet z. B. das s. g. Arrow root, welches häufig in der Medicin Anwendung findet, mit kochendem Wasser einen weit weniger consistenten Kleister, als andere Stärkmehlarten. Man kann diesen Umstand zur Prüfung des Arrow root benutzen, denn zehn Gran dieses letzteren geben nach Pfaff beim Kochen mit einer Unze Wasser nur eine schleimige Flüssigkeit, während Kartoffel- und Weizenstärke unter denselben Umständen eine gallertartige Masse bilden.

Anhang zur Stärke. — In den Wurzeln mehrerer Pflanzen, namentlich aus der Familie der Syngenesisten, findet sich eine dem Stärkmehl nahe verwandte Substanz, die, weil sie zuerst von V. Rose in der

Wurzel von Inula Helenium aufgefunden wurde, den Namen *Inulin* erhalten hat. Am reichlichsten ist das Inulin in der Georginenwurzel (Dahlia purpurea) enthalten, und kann daraus (am besten aus den gefrornen Wurzelknollen) auf ähnliche Weise, wie das Stärkmehl aus den Kartoffeln, oder auch durch folgendes Verfahren dargestellt werden. Die geschälten und mit kaltem Wasser ausgezogenen Wurzeln werden in Stücke zerschnitten, mit Wasser aufgekocht und heiss durch Leinwand filtrirt. Wenn sich beim Erkalten kein Inulin absetzt, wird die Flüssigkeit im Wasserbade zur Extractdicke abgedampft, und nach dem Erkalten mit kaltem Wasser vermischt, welches das Inulin ungelöst lässt. Letzteres wird dann nochmals in kochendem Wasser gelöst und erkalten gelassen, wobei sich ein Theil des Inulins in Form eines weissen Pulvers absetzt, das einigemal mit Alkohol ausgekocht wird. — Das auf diesem Wege dargestellte Inulin bildet ein amorphes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver von 1,3 spec. Gew. In den genannten Wurzeln ist es indessen in Form von rundlichen Körnchen enthalten, deren Durchmesser viel kleiner ist, als bei den meisten Stärkmehlarten. Das Inulin löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem, gar nicht in Weingeist und Äther. Die Inulinlösung wird durch Iod gelblich gefällt, Kalkwasser erzeugt keine Fällung; Barytwasser bewirkt eine schwache Trübung, die aber beim Erwärmen verschwindet. — Die Zusammensetzung des Inulins zeigt geringe Verschiedenheiten, die theils von der Mutterpflanze herrühren mögen, theils aber durch die Darstellung hervorgerufen werden, indem sich das Inulin beim Kochen mit Wasser in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt, der die Fähigkeit zu besitzen scheint, sich in einem gewissen

Verhältniss mit dem Inulin zu verbinden. Nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Mulder und Croockewit *) hat das Inulin aus Inula Helenium und Leontodon Taraxacum (so wie wahrscheinlich aus den übrigen nicht süss schmeckenden Wurzeln) die Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^{10}$, wonach es mit dem Stärkmehl isomer ist. Andererseits hat Croockewit ebenfalls die von Parnell für das Inulin aus der (süss schmeckenden) Georginenwurzel aufgestellte Formel $C^{24}H^{21}O^{21} = 2(C^{12}H^{10}O^{10})+HO$ bestätigt. Es erinnern diese Verschiedenheiten an die oben angeführten Differenzen zwischen den Formeln des Zellenstoffs. — Nach den angeführten Verhältnissen steht das Inulin auf der Gränze zwischen dem Stärkmehl und dem Zucker.

Drittes Kapitel.

Gummi.

Das *Gummi* gehört ebenfalls zu den sehr verbreiteten Pflanzenbestandtheilen, indem es aufgelöst im Safte von fast allen Pflanzen vorkommt. Durch besonderen Reichthum an Gummi sind mehrere Arten von Acacia und Prunus ausgezeichnet, welche daher fast ausschliesslich zur Gewinnung des Gummis benutzt werden. Aus den Stämmen und Ästen der genannten Bäume und Sträucher fliesst das Gummi in der heissen Jahreszeit aus, und erhärtet allmälig an

*) Durch die Untersuchung von Croockewit (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV. 184.) sind die Widersprüche zwischen den früheren Analysen Mulder's (ebendas. XXVIII. 278.) und Parnell's (ebendas. XXXIX. 213.) auf die oben angeführte Weise gelöst worden.

der Luft durch Verdunsten des Wassers. Das Akacien- oder das s. g. *arabische* und *Senegal-Gummi* ist fast ganz rein, indem es meistens nur einige Salze (gegen 3 p. C.) beigemengt enthält.

Die Darstellung des Gummis aus anderen Pflanzen geschieht durch Ausziehen derselben mit Wasser, Concentriren des filtrirten Auszugs durch Abdampfen, und Vermischen mit starkem Weingeist, wobei das Gummi, jedoch meistens gemengt mit anderen Stoffen, die schwer zu entfernen sind, gefällt wird. Da das arabische Gummi am reinsten ist, so sind die nachfolgenden Eigenschaften von diesem entlehnt.

Das reine Gummi ist farblos, durchsichtig, vollkommen amorph, von muscheligem Bruch und von 1,3 — 1,4 spec. Gew. Es ist ohne Geruch und schmeckt unbedeutend fade und schleimig. Es lässt sich nicht schmelzen, denn schon bei 160° entwickelt es einen brenzlichen Geruch, wodurch sich die beginnende Zersetzung ankündigt, und erst bei 180° wird es so weich, dass es sich zu Fäden ziehen lässt.

Das Gummi löst sich fast in jedem Verhältniss in kaltem Wasser, schneller noch in heissem, und bildet mit demselben je nach der Menge eine mehr oder weniger dickflüssige, klebende Auflösung, *mucilago*. In Alkohol und Äther ist es unauflöslich. Es kann daher aus der wässrigen Auflösung, wie oben angegeben wurde, durch eine hinreichende Menge Weingeist gefällt werden; allein das Gummi bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt, ehe es sich absetzt.

Sowohl im isolirten Zustand, als auch in Verbindung mit Bleioxyd, hat das Gummi, wenn es bei 100° getrocknet worden ist, die Zusammensetzung $C^{12}H^{11}O^{11}$ (Berzelius). Allein nach den Versuchen von Guérin-Varry, welche von Mulder bestätigt worden sind, enthält das bei dieser Tempe-

ratur getrocknete Gummi noch Wasser, von welchem es, ohne eine Zersetzung zu erleiden, durch längeres Erwärmen bis 120° befreit werden kann, so dass es im wasserfreien Zustand der Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ entspricht, also mit der Stärke isomer ist. Die Verbindung des Gummis mit Bleioxyd, welche entsteht, wenn die Lösung des ersteren mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt wird, besteht aus $2PbO+C^{12}H^{10}O^{10}$.

Gegen Kali und die übrigen Alkalien und alkalischen Erden verhält sich das Gummi wie eine schwache Säure. Bringt man Gummiauflösung und Kalilauge zusammen, so coagulirt anfangs das Gemisch, löst sich aber auf vermehrten Zusatz der letzteren wieder auf. Alkohol fällt alsdann die Verbindung beider in käseartigen Flocken, welche sich nach dem Trocknen leicht pulvern lassen, und in Wasser löslich sind.

Zum officinellen Gebrauch wird nur das *Gummi arabicum* und *Gummi Senegal*, beide von verschiedenen Acacia-Arten abstammend, verwendet. Beide stehen einander wenig an Güte nach; doch wird das erstere vorgezogen. Es ist das Arabische Gummi im Allgemeinen an sich durchsichtiger, aber zugleich auch rissiger, weniger gelb gefärbt, spröder und auflöslicher, als das Senegal-Gummi, welches einen mehr flachmuscheligen Bruch zeigt, und ungeachtet seiner mehr gelblichen Färbung und geringeren Klarheit, wegen Abwesenheit der Risse durchsichtiger erscheint. Beide Arten, unter dem gemeinschaftlichen Namen *Mimosengummi* zusammen begriffen, werden, zum Unterschiede von den einheimischen Gummiarten, durch kieselsaures Kali nach einiger Zeit, und durch salpetersaures Quecksilberoxydul sogleich weiss gefällt, erzeugen aber mit Zinnchlorid keinen Niederschlag

Das einheimische, aus den Kirschen- und Pflaumenbäumen ausfliessende Gummi bildet mit Wasser eine weniger schleimige Auflösung, als die vorhergehenden Arten, und ist bisweilen nur zum Theil in kaltem Wasser auflöslich. Die Auflösung desselben bildet mit Zinnchlorid eine steife Gallerte, wird aber weder durch kieselsaures Kali, noch durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt. Wegen dieser Unterschiede hat man das Mimosengummi *Arabin*, das einheimische *Cerasin* genannt *). Die Zusammensetzung beider ist dieselbe.

Anhang zum Gummi. — Auf der Gränze zwischen dem Gummi und der Stärke (oder dem Zellenstoff) steht der *Pflanzenschleim* oder das *Bassorin*. Der Hauptpunkt, durch welchen sich der Pflanzenschleim vom Gummi unterscheidet, besteht in der grösseren Cohäsion oder geringeren Löslichkeit des ersteren, indem der Pflanzenschleim mit Wasser keine eigentliche Auflösung bildet, sondern nur zu einer voluminösen Gallerte aufquillt. Jedoch zeigt der Pflanzenschleim selbst in dieser Beziehung, je nach der Art seiner Abstammung bedeutende Verschiedenheiten, indem die gallertartige Aufquellung sich bei einigen Varietäten so sehr einer schleimigen Auflösung annähert, dass dieselbe in einigen Fällen durch Flanell oder Leinwand, in anderen sogar durch Papier

*) Eigentlich bezeichnet Guérin-Varry, von welchem obige Unterscheidung herrührt, nur den in kaltem Wasser unlöslichen Theil des Kirschgummis mit dem Namen Cerasin. Das Kirschgummi löst sich aber in den meisten Fällen ganz vollständig in kaltem, und jedenfalls bei längerer Einwirkung von kochendem Wasser. Der Hauptunterschied zwischen dem Mimosen- und einheimischen Gummi liegt daher in dem oben angeführten Verhalten gegen die Reagentien, welches für die Waarenkunde immer von Werth bleibt.

filtrirt werden kann. Ungeachtet diese verschiedenen Löslichkeits-Verhältnisse dem Pflanzenschleim an sich angehören, so werden dieselben doch gleichzeitig auch durch fremdartige Beimengungen, namentlich durch Kalksalze, Zellenstoff und Stärke, hervorgerufen, in deren Gesellschaft der Pflanzenschleim gewöhnlich auftritt, und von welchen er sich schwer trennen lässt. Besonders reich an Pflanzenschleim sind: der Quittensame, Pyrus Cydonia, der Leinsame, Linum usitatissimum, der Flohsame, Plantago Psyllium, die Salepknollen, Orchis Morio, mascula, latifolia u. s. w., vor allen aber das *Traganth-Gummi*, welches von Astragalus verus und creticus abstammen soll, und als Musterbild des Pflanzenschleims gilt, da es nur geringe Mengen von Stärke und Zellenstoff, und gegen 2 p. C. fixe Bestandtheile beigemengt enthält. Die letzteren, vorzüglich aus Kalksalzen bestehend, lassen sich durch wiederholtes Schütteln des in Wasser aufgequollenen Traganths mit Alkohol, dem eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt worden ist, entfernen. — Der aufgequollene Pflanzenschleim ist farblos und durchsichtig, eingetrocknet bildet er eine durchscheinende, hornähnliche Masse. Er ist unauflöslich in Alkohol und Äther. — Die ältere Angabe von Mulder, nach welcher das Bassorin der Formel $C^{12}H^{8}O^{10}$ entsprechen, und mithin nicht zu den Stoffen, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Wasserbildungs-Verhältniss enthalten, gehören soll, ist durch zahlreiche Analysen von C. Schmidt *)

*) Aus der Abhandlung von Schmidt, welche sich in den Ann. d. Chem. u. Pharm LI. 29. findet, heben wir nachfolgende Stelle hervor: „— Den Resultaten meiner Untersuchung zufolge ist ihnen [den Pflanzenschleim-Arten] durchaus der Platz in der ersten Gruppe [der Kohlenhydrate] anzuweisen. Dies Resultat war schon vom physio-

widerlegt worden, aus welchen hervorgeht, dass die verschiedenen Varietäten des Pflanzenschleims sämmtlich in ihrer Zusammensetzung mit der Stärke und dem Gummi übereinkommen, also die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ besitzen. In der That stimmt auch der Pflanzenschleim, abgesehen von seinen Löslichkeits-Verhältnissen, in allen übrigen Eigenschaften mit dem Gummi überein, und erleidet namentlich unter dem Einfluss von verdünnten Säuren dieselben Metamorphosen, welche weiter unten vom Gummi und Stärkmehl angegeben werden sollen.

Viertes Kapitel.

Zucker.

Weniger verbreitet, als die vorhergehenden Stoffe, kommt der Zucker doch ziemlich allgemein, wenn auch in geringer Menge, in den Nektarien der Blüthen *) vor; ausserdem findet er sich hin und wieder

logischen Standpunkt aus mehr als wahrscheinlich. Die Entwicklungsgeschichte der Scheinknollen unserer einheimischen Orchideen mag als Beleg dienen. Wir finden hier im frühesten Zustande einen homogenen Schleim, sehen aus diesem während der Vegetation der Knollen nach und nach immer mehr feinkörniges Stärkmehl sich bilden, das endlich die Zellen ganz erfüllt, allmälig aber gegen das Ende der Vegetation, denselben Process scheinbar rückgängig durchlaufend, sich wieder verflüssigt, so dass in dem homogenen gelatinösen Zelleninhalt nur noch einzelne Stärkmehlkörnchen deutlich wahrnehmbar bleiben." A. a. O. S. 30 und 31.

*) Durch Untersuchung des s. g. Nektars der Blüthen von 36 verschiedenen Pflanzen (die indessen meistens einblätterige Kronen hatten, weil diese den Nektar auf einen kleineren Raum concentrirt enthalten) hat Braconnot (Journ für pract Chem XXX. 363) den Beweis geführt, dass der

auch in anderen, meistens saftreichen Pflanzentheilen, als Wurzeln, Früchten und Stengeln. Manche Substanzen indessen, welche man früher lediglich wegen ihres süssen Geschmacks mit dem Namen Zucker belegte, sind gegenwärtig aus dem Verzeichniss der Zuckerarten gestrichen worden, weil man jetzt nur diejenigen in Wasser löslichen und süss schmeckenden Substanzen, welche unter gewissen, später anzugebenden Bedingungen in geistige Gährung gerathen, d. h. in Weingeist und Kohlensäure zerfallen, zu den Zuckerarten rechnet. Streng genommen würde nach dieser Begriffs-Bestimmung nur der *Traubenzucker*, als der allein gährungsfähige, hierher zu rechnen sein. Wenn dessenungeachtet der *Rohrzucker* mit hierher gezogen wird, so geschieht dies aus dem Grunde, weil der Rohrzucker sehr leicht in Traubenzucker umgewandelt werden kann, und also wenigstens indirekt gährungsfähig ist. Die weitere Abtheilung des Rohr- und Traubenzuckers in verschiedene Unterarten, welche von mehreren französischen Chemikern, namentlich von Bouchardat, auf das Verhalten der Zuckerlösungen gegen das polarisirte Licht gegründet ist, bietet noch zu wenig chemisches Interesse dar, um hier berücksichtigt werden zu können. — Vom *Milchzucker*, der in der Zusammensetzung mit dem Traubenzucker übereinstimmt, in anderen Punkten aber von diesem abweicht, wird in der Thierchemie die Rede sein.

1. *Rohrzucker.* — Was das Vorkommen des Rohrzuckers betrifft, so verdient im Allgemeinen hervorgehoben zu werden, dass der Rohrzucker immer nur

---

Nektar im Allgemeinen immer dieselbe Beschaffenheit hat, und durchschnittlich aus 13 krystallisirbarem Rohrzucker, 10 unkrystallisirbarem Zucker und 77 Wasser besteht.

in Pflanzensäften, welche entweder neutral, oder basisch reagiren, enthalten ist, weil der Rohrzucker in Berührung mit Säuren in Traubenzucker übergeht. Unter den Gewächsen, welche zur Gewinnung des Zuckers im Grossen benutzt werden, sind besonders das Zuckerrohr, Saccharum officinarum, die Runkelrübe, Beta vulgaris, var. rapacea Koch, und mehrere Ahornarten, Acer dasycarpum, saccharinum, Pseudo-Platanus etc. zu nennen.

Die Bereitung des Zuckers aus dem Saft der genannten Pflanzen (der entweder durch Auspressen der zuckerhaltigen Pflanzentheile gewonnen wird, oder freiwillig, wie beim Ahorn, aus dem angebohrten Stamm ausfliesst) beruht im Allgemeinen auf der Fähigkeit desselben, zu krystallisiren, so dass beim Safte des Zuckerrohrs (welcher durchschnittlich 20 Zucker, 2 anorganische Salze, 1 Pflanzeneiweiss und grüne wachsartige Materie, und 77 Wasser enthält,) der Hauptsache nach nur das lösende Wasser durch Abdampfen zu entfernen ist. Da indessen die stickstoffhaltigen Beimengungen des Saftes, namentlich bei höherer Lufttemperatur, leicht eine schleimige Gährung hervorrufen, durch welche ein Theil des Zuckers zerstört wird: so müssen diese dadurch zuvor fortgeschafft werden, dass man den Saft unter Zusatz von Kalk erhitzt, wobei die erwähnten Stoffe zum grössten Theil mit dem Kalk eine unlösliche Verbindung bilden, welche als Schaum an die Oberfläche steigt und abgeschöpft werden kann. Beim Einkochen des geklärten Saftes ist besonders dafür Sorge zu tragen, dass ein gewisser Punkt nicht überschritten wird, weil mit der Concentration des Saftes der Siedepunkt desselben steigt, und der Zucker bei einer gewissen Temperatur seine Fähigkeit zu krystallisiren einbüsst, indem er sich in Syrup verwandelt. Ganz

kann dieser Übelstand bei der Bereitung im Grossen nicht vermieden werden. Die näheren Angaben über die Zuckerfabrikation, welche namentlich bei Anwendung der Runkelrübe, deren Saft viel ärmer an Zucker und reicher an anderen organischen und anorganischen Bestandtheilen, als der des Zuckerrohrs ist, mit vielen Umständlichkeiten verbunden ist, gehören in die technische Chemie.

Beim langsamen Verdunsten an einem warmen Orte krystallisirt der Zucker in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, und heisst dann *Kandiszucker*. (Der gewöhnlich im Handel vorkommende Kandiszucker ist indessen von fremden Beimengungen mehr oder weniger gelb bis braun gefärbt.) Geschieht die Krystallisation schneller, so schiesst der Zucker in verworrenen Krystallen oder Körnchen an, und stellt dann den gewöhnlichen *Hutzucker* dar.

Der Zucker löst sich fast in allen Verhältnissen in Wasser; in Weingeist dagegen um so schwieriger, je wasserfreier derselbe ist, so dass kalter absoluter Alkohol fast gar nicht einwirkt, und beim Sieden nur ungefähr 1 p. C. Zucker aufnimmt. In Äther ist der Zucker ganz unlöslich.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Rohrzuckers entspricht der Formel $C^{12}H^{11}O^{11}$, und dieselbe Zusammensetzung hat der Zucker in seinen, bei 100° getrockneten, Verbindungen mit Kalk und Baryt. Nur die Verbindung desselben mit Bleioxyd verliert bei 100° ein At. Wasser, so dass hiernach der wasserfreie Rohrzucker $= C^{12}H^{10}O^{10}$ zu sein scheint. Einige Chemiker (Peligot, Soubeiran) nehmen sogar an, dass der krystallisirte Rohrzucker 2 At. Wasser enthalte, weil die, bei einer höheren Temperatur, als 100°, getrocknete Verbindung des Rohrzuckers mit Bleioxyd nach der Formel $2PbO+C^{12}H^{9}O^{9}$

zusammengesetzt sei. Berzelius giebt aber an, dass der aus dieser letzteren Verbindung abgeschiedene Zucker unkrystallisirbar sei, mithin nicht mehr als unzersetzter Rohrzucker gelten könne; während Peligot das Gegentheil behauptet, und aus dieser Verbindung krystallisirbaren Rohrzucker abgeschieden haben will *). Bei 210 — 220° verwandelt sich der Zucker unter Verlust von Wasser in *Caramel* = $C^{12}H^{9}O^{9}$, eine schwarze, glänzende, vollkommen geschmacklose Masse, welche von Wasser gelöst, aus dieser Lösung aber durch Alkohol gefällt wird.

Der Rohrzucker geht mit mehreren Basen Verbindungen ein. — Die Barytverbindung des Zuckers kann durch Vermischen der wässrigen Lösung beider Bestandtheile dargestellt werden. Sind die Lösungen verdünnt, so muss bis zum Sieden erhitzt werden, wobei sich die Verbindung ($= BaO+C^{12}H^{11}O^{11}$) in warzenförmigen Krystallen an die Wandungen des Gefässes absetzt. Diese Krystalle sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — Die Kalkverbindung ($= CaO+C^{12}H^{11}O^{11}$) erhält man am besten durch Fällen der wässrigen Lösung beider Bestandtheile mittelst Alkohol. Sie bildet im trocknen Zustand eine farblose, brüchige, harzähnliche Masse, deren Auflöslichkeit in Wasser mit der Temperatur abnimmt, so dass die Lösung dieses Körpers in der Siedhitze eiweissartig gerinnt, beim Erkalten aber wieder eine vollkommene, durchsichtige Auflösung bildet. — Die oben erwähnte Bleiverbindung kann durch Auflösen von Bleioxyd in einer siedenden Zuckerlösung ge-

*) Soubeiran, der die neuesten Versuche über die Verbindungen des Zuckers mit Basen angestellt hat, lässt gerade diesen wichtigen Punkt unerörtert. S. Ann der Chem. und Pharm. XLIII 223.

wonnen werden. Beim Erkalten setzt sie sich in Form eines weissen Niederschlags ab.

2. *Traubenzucker* *). — Diese Zuckerart findet sich häufiger, als die vorhergehende, im Pflanzenreich, weil die meisten Pflanzensäfte, in welchen Zucker vorkommt, organische Säuren enthalten, in deren Gesellschaft der Rohrzucker nicht bestehen kann. In grösserer Menge findet sich der Traubenzucker in den Trauben, Pflaumen, Feigen u. s. w., und bildet zum grössten Theil den weissen, staubigen Überzug, den man häufig an diesen Früchten im getrockneten Zustand wahrnehmen kann. Aus diesem Staub lässt sich der Traubenzucker darstellen, indem man denselben mit kaltem Wasser auszieht, den filtrirten Auszug mit basisch essigsaurem Blei versetzt, (wobei die gummigen Theile gefällt werden,) das Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas vom überschüssig hinzugesetzten Bleisalz befreit, mit Thierkohle entfärbt, und endlich bis zur Syrupsconsistenz abdampft, worauf nach einigen Tagen der Traubenzucker in körnigen Krystallen anschiesst.

Die Krystalle des Traubenzuckers sind zwar zu undeutlich, um eine Bestimmung zuzulassen, aber je-

*) Neuerdings unterscheidet man zwischen Traubenzucker im engeren Sinn und *Fruchtzucker*, welcher immer in Begleitung des ersteren aufzutreten scheint. Da indessen der Hauptunterschied beider auf dem Verhalten zum polarisirten Licht, welches vom Fruchtzucker nach links, vom Traubenzucker nach rechts abgelenkt wird, beruht, und der Fruchtzucker im Übrigen nur durch gänzlichen Mangel an Krystallisirbarkeit und grössere Löslichkeit in kaltem Alkohol vom Traubenzucker abweicht: so scheinen beide in einem ähnlichen Verhältniss zu einander zu stehen, wie der unkrystallisirbare Rohrzucker zum krystallisirbaren, und können daher unter dem gemeinschaftlichen Namen Traubenzucker zusammengefasst werden.

denfalls von denen des Rohrzuckers unterschieden. Der Traubenzucker unterscheidet sich ferner von diesem letzteren durch eine etwas geringere Löslichkeit in Wasser und Weingeist, und durch einen weniger süssen Geschmack, besonders aber durch sein Verhalten gegen schwefelsaures Kupferoxyd. Versetzt man nämlich eine Auflösung von Traubenzucker in Ätzkalilauge so lange mit schwefelsaurem Kupferoxyd, als sich das anfangs ausgeschiedene basisch schwefelsaure Kupferoxydhydrat beim Umschütteln des Gemisches wieder auflöst, so scheidet sich bei der gewöhnlichen Temperatur nach sehr kurzer Zeit ein Niederschlag von gelbem Kupferoxydulhydrat aus. Diese Reaction tritt augenblicklich ein, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, und erfolgt selbst noch dann, wenn die Lösung nur $\frac{1}{100000}$ Traubenzucker enthält. Rohrzucker, auf ähnliche Weise behandelt, kann bei überschüssigem Kali bis zum Kochen erhitzt werden, ohne dass sich sogleich Kupferoxydulhydrat abscheidet, und bei der gewöhnlichen Temperatur tritt diese Abscheidung erst nach mehreren Tagen ein *).

Der krystallisirte Traubenzucker entspricht der Formel $C^{12}H^{14}O^{14}$, wofür richtiger $C^{12}H^{12}O^{12}+2HO$ zu schreiben ist, da der Traubenzucker bei 100° zwei At. Wasser verliert, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden. Bei höherer Temperatur lässt sich der Traubenzucker, eben wie der Rohrzucker, in Caramel verwandeln. Der Traubenzucker geht mit mehreren Basen Verbindungen ein; mit dem Kochsalz bildet er durchsichtige Rhomboeder oder doppelt sechsseitige Pyramiden von der Zusammensetzung $NaCl+2C^{12}H^{12}O^{12}+2HO$.

*) Vgl. Trommer in den Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. 360.

Anhang zum Zucker. — Der *Mannazucker* oder *Mannit*, welcher sich durch seine Zusammensetzung von den bisher abgehandelten Kohlenhydraten, und durch seine Gährungs-Unfähigkeit vom eigentlichen Zucker unterscheidet, kann nur aus dem Grunde hieher gezogen werden, weil er in einer einfachen Beziehung zum Zucker steht, und sich aus diesem letzteren unter gewissen Umständen zu bilden scheint. Der Mannit kommt indessen auch als unmittelbares Pflanzenprodukt ziemlich häufig vor, namentlich in manchen Algen, Schwämmen *), Zwiebeln, im Splinte mehrerer Pinus-Arten (besonders P. Larix) u. s. w. Am reichlichsten aber ist er in der Manna, dem eingetrockneten Safte von Fraxinus Ornus, enthalten. Behandelt man die Manna mit kochendem Weingeist, so scheidet sich der Mannit aus der filtrirten Lösung in zarten, weissen Krystallen aus, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser farblose, durchsichtige, vierseitige Nadeln bilden. Der Mannit besitzt einen süssen, zuckerartigen Geschmack; er löst sich leicht in Wasser; kalter Weingeist nimmt wenig, kochender dagegen so viel davon auf, dass die Lösung beim Erkalten fast ganz gesteht. Die Zusammensetzung des Mannits entspricht der Formel $C^{12}H^{14}O^{12}$, unterscheidet sich also durch einen Wasserstoff-Überschuss von den Kohlenhydraten **). Mulder halbirt diese Formel, und glaubt, dass die Entstehung des Mannits

*) Denn der früher besonders aufgeführte und für gährungsfähig gehaltene *Schwammzucker* ist mit dem Mannit identisch.

**) Mit der oben angegebenen Formel stimmen auch die neuesten Analysen des Mannits von Knop und Schneedermann (Ann. d. Chem. u. Pharm. LI. 132.) sehr genau überein. Die genannten Chemiker leiten indessen aus der Verbindung des Mannits mit Schwefelsäure die Formel $C^3H^9O^3$ für den ersteren ab.

aus dem Zucker mit der gleichzeitigen Bildung von Milchsäure ($= C^6H^5O^5$), welche bei der Gährung des Runkelrübensaftes beobachtet wird, in Zusammenhang stehe, weil $C^6H^7O^6 + C^6H^5O^5 = C^{12}H^{12}O^{11}$ sich nur durch den Mindergehalt von 1 At. Sauerstoff von der Zusammensetzung des Traubenzuckers unterscheidet.

Zweite Gruppe.

Proteinkörper.

Die unter diesem Namen zusammengefassten Stoffe kommen nicht bloss in ihrer Zusammensetzung, sondern auch in ihren meisten übrigen Eigenschaften, mit den Hauptbestandtheilen der Thierkörper überein, und sind daher durch einen Gehalt an Stickstoff ausgezeichnet, zu welchem sich ausserdem noch Schwefel und bisweilen Phosphor gesellt. Die einzelnen Glieder dieser Gruppe sind, was ihre vier organischen Elemente betrifft, unter sich isomerisch, indem alle der Formel $N^2C^{16}H^{12}O^5$ entsprechen, während sie in ihrem geringen Gehalt an Schwefel und Phosphor von einander abzuweichen scheinen. — Die Proteinkörper sind von sehr allgemeiner Verbreitung in dem Pflanzenreich, denn sie finden sich theils in aufgelöster Form in den Säften der Pflanzen, theils in fester Form abgelagert in vielen Pflanzentheilen, am reichlichsten aber in den Samen. Sie sind sämmtlich amorph, und lassen sich nicht bei höherer Temperatur verflüchtigen. — Charakteristisch für diese Stoffe ist es, dass dieselben sich in erwärmter concentrirter Salzsäure mit blauer oder violetter Farbe auflösen, so wie ferner, dass ihre Auflösungen in organischen Säuren

durch Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid gefällt werden. — Die Proteinkörper bilden die wichtigsten Nahrungsmittel der Thiere *).

Fünftes Kapitel.

Kleber, Pflanzen-Eiweiss und Legumin.

Diese drei Proteinkörper entsprechen den drei Hauptbestandtheilen der Thierkörper, (und zwar der Kleber dem thierischen Faserstoff, das Pflanzen-Eiweiss dem thierischen Eiweiss, und das Legumin dem Käsestoff,) von welchen in der Thierchemie weiter die Rede sein wird.

1. *Kleber* oder *Pflanzenfibrin* nach Liebig **) bildet den Hauptbestandtheil der Samen der Cerealien, des Haidekorns, des Mais u. s. w. Zur Darstellung benutzt man am besten Weizenmehl, welches

*) Nachdem Mulder (Pogg. Ann XLIV. 443.) im Jahr 1838 das *Protein* entdeckt, und dadurch den Grund zu allen nachfolgenden Arbeiten über diesen wichtigen Gegenstand gelegt hatte, haben sich viele Chemiker mit der Wiederholung und Erweiterung der Mulder'schen Arbeiten beschäftigt, so dass die Literatur über diesen Gegenstand sehr reich ist. In den meisten dieser Arbeiten bildet die Ermittlung der Elementar-Zusammensetzung der Proteinkörper den Hauptinhalt; von allgemeinerem Interesse ist die Arbeit Liebig's in den Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. 129.

**) Da der Name *Pflanzenfibrin* leicht zu einer Verwechslung mit Pflanzenfaser (Holzfaser) führen kann, und jedenfalls ein falsches Licht auf die physiologische Bedeutung des so benannten Stoffs wirft: so scheint es zweckmässiger, den Ausdruck *Kleber* an die Stelle zu setzen, ungeachtet dieser Name der unreinen, eine geringe Menge Pflanzenleim enthaltenden, Verbindung beigelegt worden ist.

man in grober Leinwand so lange unter öfters erneuertem Wasser knetet, bis letzteres nicht mehr milchig wird, d. h. bis sämmtliche Stärke ausgewaschen ist. Man kann diese langwierige Operation dadurch bedeutend abkürzen, dass man, nachdem ein Theil der Stärke auf die angeführte Weise ausgewaschen ist, die schon Zusammenhang zeigende Masse ohne Leinwand in den Händen durcharbeitet, während ununterbrochen ein Wasserstrahl auf dieselbe geleitet wird. Das Wasser löst hiebei Pflanzen-Eiweiss auf, und lässt eine zähe, grauweisse, fadenziehende Masse zurück, die zuerst von Beccaria *Kleber* genannt wurde, aber noch in geringer Menge einen andern stickstoffhaltigen Körper, den weiter unten zu erwähnenden *Pflanzenleim*, enthält, welcher mit kochendem Weingeist ausgezogen werden kann. Der so gereinigte Kleber bleibt in Form einer elastischen, weichen, aber nicht mehr klebenden Masse zurück, die nur noch unbedeutende Spuren von Stärke *) und beigemengten Getreidehüllen enthält. — Aus dieser Darstellung geht hervor, dass der Kleber in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Eben so wenig löst er sich in Äther und Ammoniak, wohl aber in schwacher Kalilauge. Von diesem Verhalten gegen Kali wird weiter unten ausführlicher die Rede sein. — Im trockenen Zustand bildet der Kleber eine gelbliche, durchscheinende, hornartige Masse.

2. *Pflanzen-Eiweiss* oder *Albumin* findet sich in aufgelöster Form im Safte der meisten Pflanzen (die gewöhnlichen Gemüsepflanzen sind besonders reich daran), in fester Form in vielen Samen, namentlich

*) Dumas und Cahours entfernen die beigemengte Stärke durch Digestion des Klebers mit einem Aufguss von Diastase bei 70 — 80°.

in denen der Cerealien, Cruciferen, Drupaceen und Palmen. Ausgepresste Pflanzensäfte, die bis zum Sieden erhitzt werden, bilden gewöhnlich ein graues oder grünes Coagulum, das s. g. *Satzmehl*, welches aus geronnenem Eiweiss mit mehr oder weniger Chlorophyll und Wachs besteht. Durch Äther können diese beiden letzteren Substanzen ausgezogen werden. In gelöster Form lässt sich das Eiweiss nicht rein darstellen, weil es durch die Behandlungsweise, durch welche die beigemengten Substanzen entfernt werden müssen, zum Gerinnen gebracht wird. Dies Gerinnen des gelösten Eiweisses kann schon durch blosse Temperaturerhöhung, und zwar bei concentrirten Lösungen schon bei 71° hervorgerufen werden; bei verdünnten Auflösungen tritt es erst während des Abdampfens ein. Durch diese Eigenschaft unterscheidet sich das Eiweiss von den übrigen Proteinkörpern. Ebenfalls wird die Eiweisslösung durch Weingeist, Äther, die meisten Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure und der gewöhnlichen Phosphorsäure, so wie ferner durch die meisten Metallsalze, namentlich durch Quecksilberchlorid, gefällt. In der mit Essigsäure versetzten Albuminlösung erzeugen Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid Niederschläge. Das durch Erhitzen zum Gerinnen gebrachte Eiweiss löst sich in concentrirter, erwärmter Salzsäure mit violetter Farbe, in Ätzkali farblos.

3. *Legumin* *) oder *Pflanzencasein* nach Liebig, bildet neben Stärke den Hauptbestandtheil der Samen der Leguminosen, und findet sich neben Eiweiss in den oben erwähnten ölreichen Samen. Übergiesst man z. B. Linsen, Bohnen oder Erbsen mit heissem Wasser und

*) Vgl. über das *Legumin* Rochleder in den Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI. 155.

lässt sie so lange aufquellen, bis sie sich im Mörser zu Brei zerreiben lassen, so erhält man aus dem mit Wasser verdünnten Brei beim Filtriren eine trübe Lösung von Legumin, die auf Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak klarer wird. Diese Auflösung gerinnt beim Erhitzen nicht, sondern setzt beim Abdampfen an der Oberfläche eine Haut ab, die sich so oft erneuert, als man sie wegnimmt. Das Legumin unterscheidet sich ferner dadurch vom Eiweiss, dass es aus seiner Lösung durch alle Säuren ohne Ausnahme gefällt wird. Die Niederschläge, welche beim Zusatz von Kleesäure und Weinsäure entstehen, lösen sich leicht in einem Überschuss dieser Säuren wieder auf, und Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid erzeugen alsdann die für die Proteinkörper charakteristischen Fällungen. Der durch Essigsäure in der Leguminlösung erzeugte Niederschlag ist in einem Überschuss des Fällungsmittels unlöslich, wodurch sich das Legumin von dem, im Übrigen sehr ähnlichen, thierischen Käsestoff unterscheiden lässt. Es leidet keinen Zweifel, dass das Legumin seine Löslichkeit im Wasser einem Gehalt an Alkali verdankt, wodurch seine Fällbarkeit durch alle Säuren erklärlich wird; denn die frühere Annahme, dass die durch Säuren gebildeten Niederschläge Verbindungen von Legumin mit der angewandten Säure seien, ist durch direkte Versuche widerlegt worden, indem durch die Analyse dieser Niederschläge dargethan ist, dass dieselben aus reinem Legumin bestehen. Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Niederschläge in Ammoniak lösen, ist für das Legumin charakteristisch, und dient zur Unterscheidung desselben vom Kleber. — Das durch Säuren gefällte, mit Wasser ausgewaschene und durch Auskochen mit Alkohol und Äther gereinigte Legumin ist im feuchten Zustand weiss;

beim Trocknen nimmt es eine dunkelgraue Färbung an, welche beim Pulvern der Substanz grösstentheils verschwindet. Das so dargestellte Legumin enthält indessen nach Rochleder noch eine fremde Substanz beigemengt, die demselben nur durch Auflösen in Ätzkali, wobei die fremde Substanz zurückbleibt, entzogen werden kann. Das gereinigte Legumin hat keine graue, sondern eine schwach gelbliche Farbe, und bläht sich beim Erhitzen nicht auf.

4. *Pflanzenleim* oder der in Alkohol lösliche Bestandtheil des rohen Klebers aus Weizen (s. oben S. 49) gehört nach den übereinstimmenden Analysen von Jones und Mulder ebenfalls zu den Proteinkörpern. Derselbe bleibt nach dem Abdampfen des Alkohols und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser in Form einer weichen, klebenden, gelblichen Masse zurück, die beim Trocknen durchscheinend und dunkelgelb wird. Der Pflanzenleim löst sich nicht in Äther, leicht in kaustischen Alkalien, aus welchen er wiederum durch überschüssig hinzugesetzte Säuren gefällt wird. In einem gewissen Verhältniss bildet der Pflanzenleim auch mit Säuren, namentlich mit Salzsäure, in reinem Wasser lösliche Verbindungen, die durch Säureüberschuss unlöslich werden. In den sauren Lösungen des Pflanzenleims erzeugt Kaliumeisencyanür einen Niederschlag. Nach den neuesten Untersuchungen von Mulder *) ist der Pflanzenleim $= 16N^2C^{16}H^{12}O^5+S$, wonach der Schwefelgehalt des Pflanzenleims 0,56 p. C. betragen müsste, während der Versuch 0,57 — 0,62 p. C. ergab. — Der in Alkohol lösliche Bestandtheil des Roggenmehls stimmt nach Heldt **) ebenfalls in der Zusammensetzung

*) Journ. f. pract. Chem. XXXII. 176.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV. 198.

mit den Proteinkörpern überein, und schliesst sich am nächsten an den Pflanzenleim an. Der mit Alkohol aus dem Roggenmehl ausgezogene, und durch Behandlung mit Äther von beigemengtem Fett befreite Körper besitzt eine gelblich weisse Farbe und klebrige Beschaffenheit. Nach längerem Trocknen wird er dunkelbraun, hornartig und glänzend auf dem Bruch. Concentrirte Salzsäure löst ihn beim Erwärmen mit purpurrother Farbe auf; die Flüssigkeit wird beim Erkalten dunkelroth und undurchsichtig. Verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, lösen ihn ebenfalls in der Siedhitze fast vollständig auf, lassen aber beim Erkalten den grössten Theil wieder in Flocken fallen. In seinem weiteren Verhalten kommt dieser Stoff den übrigen Proteinkörpern sehr nahe. —

Den vorstehenden Proteinkörpern liegt allen ein und derselbe Stoff, das *Protein*, zum Grunde, dessen Zusammensetzung durch die oben angegebene Formel $N^2C^{16}H^{12}O^5$ ausgedrückt wird. Ungeachtet nun diese quaternäre Substanz in den einzelnen Proteinkörpern mit verschiedenen Mengen Schwefel, wozu bei einigen noch Phosphor hinzukommt, verbunden ist: so beträgt die Menge dieser Nebenbestandtheile doch überall zu wenig, als dass aus dem grösseren oder geringeren Gehalt an diesen Stoffen (deren relative Mengen gegen die vier Hauptbestandtheile sich bisher nicht mit Sicherheit ermitteln liessen,) die Verschiedenheit der einzelnen Proteinkörper abgeleitet werden könnte. Die abweichenden Eigenschaften der Proteinkörper sind daher vorzugsweise einer verschiedenen isomerischen Modifikation des Proteins zuzuschreiben, und es leidet keinen Zweifel, dass die Proteinkörper in den lebenden Thieren und Pflanzen sich in einander umwandeln können, zumal da es den Anschein hat, als ob sich diese Umwandlungen zum

Theil künstlich hervorrufen lassen. — Von der Darstellung des Proteins, dessen Eigenschaften und übrigen Verhältnissen, wird in der Thierchemie weiter die Rede sein.

Anhang zu den Proteinkörpern. — In den Mandeln, so wie wahrscheinlich in den Samenkernen der Rosaceen überhaupt, findet sich eine eigenthümliche Substanz, deren Eigenschaften in der Mitte zwischen dem Eiweiss und dem Legumin stehen, deren Zusammensetzung aber nicht mit den Proteinkörpern übereinstimmt. Man erhält diesen Stoff aus den süssen Mandeln, wenn dieselben geschält, durch Pressen und Ausziehen mit Äther von fettem Oel befreit, und mit kaltem Wasser ausgezogen werden. Aus dieser wässrigen Lösung, welche neben dem in Rede stehenden Stoff noch Eiweiss enthält, lässt sich der erstere durch Essigsäure ausfällen. In dieser Fällbarkeit durch Essigsäure stimmt also dieser Stoff mit dem Legumin überein, allein er unterscheidet sich von diesem letzteren theils dadurch, dass er sich in einem Überschuss von Essigsäure mit Leichtigkeit auflöst, theils durch die Eigenthümlichkeit, dass seine wässrige Lösung ähnlich wie Eiweiss durch Erhitzen zum Gerinnen gebracht werden kann. Aus der Analyse dieses Stoffs von Dumas und Cahours lässt sich die Formel $N^3C^{20}H^{16}O^7$ ableiten *).

*) Dumas und Cahours, aus deren Abhandlung (Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. VI p. 430 f) die vorstehenden Angaben entlehnt sind, halten diesen Stoff mit Unrecht für Legumin. — Die Übereinstimmung der obigen Formel mit den Resultaten der Analyse erhellt aus folgender Zusammenstellung:

	Gefunden.	Berechnet.
Stickstoff	18,75	18,08
Kohlenstoff	50,80	51,28
Wasserstoff	6,75	6,85
Sauerstoff	23,70	23,79
	100.	100.

Dritte Gruppe.

Ätherische Oele und Harze.

Die Übereinstimmung der hierher gehörigen Substanzen ist geringer, als die der vorhergehenden Gruppen. Die vorwaltenden Bestandtheile dieser Gruppe sind Kohlenstoff und Wasserstoff; der Sauerstoff fehlt entweder ganz, wie bei vielen ätherischen Oelen, oder ist doch nur in so geringer Atomenmenge zugegen, dass er bei weitem nicht ausreicht, den gleichzeitig vorhandenen Wasserstoff in Wasser zu verwandeln. Die Atomenmenge des Kohlenstoffs scheint bei allen Gliedern dieser Gruppe die des Wasserstoffs zu übertreffen, indem die Zusammensetzung vieler ätherischen Oele durch die Formel C^5H^4 oder ein Vielfaches derselben ausgedrückt wird, während andere ätherische Oele und manche Harze sich als verschiedene Oxydationsstufen dieses Kohlenwasserstoffs betrachten lassen. — Was das Verhalten dieser Stoffe gegen die Lösungsmittel betrifft, so sind die ätherischen Oele wenig, die Harze gar nicht in Wasser löslich; dagegen lösen sich alle ätherischen Oele und die meisten Harze in Weingeist und Äther; einige Harze sind nur in Äther löslich. — Während die Glieder der beiden vorhergehenden Gruppen, mit Ausnahme des Zuckers, keine Fähigkeit zu krystallisiren besitzen, findet sich diese Eigenschaft bei mehreren Harzen und ätherischen Oelen, jedoch selten in so ausgezeichnetem Grade, dass eine Bestimmung der Form möglich ist. Die ätherischen Oele lassen sich bei erhöhter Temperatur verflüchtigen, und werden daher auch *flüchtige* Oele genannt.

Sechstes Kapitel.

Ätherische Oele.

Die ätherischen Oele machen das riechende Princip der Pflanzen aus, und finden sich daher in allen Pflanzentheilen, welche Geruch besitzen *). Bald ist das ätherische Oel in allen Theilen der Pflanze verbreitet, wie bei manchen Labiaten (Mentha, Marrubium etc.), bald beschränkt es sich auf einzelne Theile, besonders Blüthen, Samen und Wurzeln. Die Menge des ätherischen Oels lässt sich indessen nicht aus der Stärke des Geruchs der Pflanzen bemessen, da manche sehr stark riechende Pflanzen, wie die Blüthen von Philadelphus coronarius, Hyacinthus etc. sehr geringe Mengen enthalten.

Die Darstellung des ätherischen Oels aus den riechenden Pflanzentheilen geschieht gewöhnlich durch Destillation derselben mit Wasser. Bei der Bereitung minder flüchtiger Oele, die besonders exotischen Pflanzen angehören, pflegt man anstatt des reinen Wassers eine gesättigte Kochsalzauflösung anzuwenden, um einen höheren Siedepunkt zu erreichen. Da aber die Temperatur des Wasserdampfs, welcher sich aus siedenden Salzlösungen entwickelt, unabhängig ist von der Höhe jenes Kochpunktes **), so lassen sich von diesem Kunstgriff keine Vortheile erwarten, und

*) Der Geruch der ätherischen Oele scheint mit einer Veränderung derselben in Verbindung zu stehen, welche sie durch den Sauerstoff der Atmosphäre erleiden; denn einerseits nehmen alle ätherischen Oele an der Luft Sauerstoff auf, und andererseits lassen sich mehrere sauerstofffreie ätherische Oele durch Destillation über gebranntem Kalk in luftleeren oder mit Kohlensäure gefüllten Gefässen vollkommen geruchlos darstellen, während ein kurzes Aussetzen an die Luft ihnen wiederum Geruch ertheilt.

**) Vgl. Rudberg in Pogg. Ann. XXXIV. 257.

neuere vergleichende Versuche haben in der That gezeigt, dass durch Anwendung einer Kochsalzauflösung die Ausbeute nicht vermehrt wird. Es genügt also in allen Fällen die Destillation mit reinem Wasser. Ist das ätherische Oel specifisch leichter, als Wasser, so sammelt es sich an der Oberfläche, im entgegengesetzten Fall im unteren Theile des Destillats an. Da die ätherischen Oele nicht ganz unauflöslich in Wasser sind, so kann der Fall eintreten, dass bei Anwendung von solchen Vegetabilien, welche arm an flüchtigem Oel sind, sämmtliches Oel im Wasser gelöst bleibt. In diesem Fall unterwirft man das erhaltene Wasser einer zweiten Destillation mit einer neuen Quantität der Pflanzensubstanz, und setzt dies Verfahren (Cohobiren) so lange fort, bis das Oel sich abscheidet. Auch kann man die Ausbeute dadurch vermehren, dass man das Destillat mit Kochsalz sättigt, wodurch die lösende Kraft des Wassers für das ätherische Oel geschwächt wird. — Einige wenige ätherische Oele erhält man unmittelbar durch Auspressen der frischen Pflanzensubstanz, wobei sich das Oel auf dem ausgepressten Saft ansammelt: so z. B. das Ol. Citri und Bergamottae. Endlich bereitet man das schnell verdunstende Oel mancher Blüthen, wie von Philadelphus coronarius, Viola odorata u. a. m., durch Tränken von Baumwolle mit geruchlosem fetten Oel, Aufschichten derselben mit öfters erneuerten frischen Blüthen, bis das fette Oel mit ätherischem Oel gesättigt ist, und Destilliren desselben mit Wasser.

Die ätherischen Oele besitzen den Geruch der Pflanzen, aus denen sie gewonnen sind, jedoch in der Regel etwas modificirt, so dass namentlich bei wohlriechenden Oelen der Geruch immer dem der frischen Pflanze nachsteht. Die meisten sind anfangs farblos oder schwach gelblich, und lassen sich lange

so erhalten, wenn sie vor Zutritt von Sauerstoff und Licht geschützt werden; im entgegengesetzten Fall färben sie sich allmälig dunkler gelb oder braun. Einige besitzen diese Farbe gleich anfangs, andere sind grün oder blau gefärbt, z. B. das Ol. Chamomillae. Sie schmecken meistens durchdringend, reizend und erwärmend. Ihr spec. Gew. schwankt zwischen 0,819 (Ol. Aurantiorum florum) und 1,094 (Ol. ligni Sassafras); die meisten sind leichter, als Wasser. Der Kochpunkt der meisten liegt im Durchschnitt bei 160° (128° R), so dass also das ätherische Oel bei der oben angeführten Bereitung nicht selbst ins Sieden geräth, sondern von den Wasserdämpfen mechanisch fortgerissen wird. Die specifisch schwereren Oele besitzen einen höheren Siedepunkt, als diejenigen, welche specifisch leichter, als Wasser, sind. Ihr Gefrierpunkt ist sehr verschieden: bei einigen, z. B. Ol. Anisi und Foeniculi, liegt derselbe über 0°, andere, z. B. das Ol. Citri, bleiben noch bei — 20° flüssig.

Die ätherischen Oele, wie sie unmittelbar aus den Pflanzen durch Destillation mit Wasser gewonnen werden, sind in der Regel Gemenge aus mehreren Oelen, und zwar meistens aus zweien, von welchen das eine sauerstofffrei, das andere sauerstoffhaltig ist. Da die sauerstoffhaltigen Oele weniger flüchtig sind, als die sauerstofffreien, so kann man die ersteren am einfachsten dadurch isoliren, dass man das Gemenge beider einer langsamen Destillation bei einer Temperatur, welche 20 — 30° unter seinem Siedepunkt liegt, unterwirft. Bei hinlänglicher Dauer dieser Operation verflüchtigt sich das sauerstofffreie Oel vollständig, so dass der Rückstand nur aus sauerstoffhaltigem Oel besteht. Da aber von zwei Flüssigkeiten, deren Siedepunkte nicht weit aus einander liegen, sich die eine

nicht verflüchtigen kann, ohne eine grössere oder geringere Menge der anderen (weniger flüchtigen) mit sich fortzuführen: so hält es schwer, das sauerstofffreie Oel auf diesem Wege rein darzustellen. Gerhardt und Cahours *) bedienen sich zu diesem Zweck des schmelzenden Ätzkalis, welches bei dem Auftröpfeln des rohen Oels das sauerstoffhaltige in einem veränderten Zustand zurückhalten soll, ohne eine Veränderung auf das entweichende sauerstofffreie Oel auszuüben.

Wie schon angeführt wurde, sind die ätherischen Oele nicht ganz unauflöslich in Wasser, und bilden mit diesem die officinellen *aquae destillatae aromaticae.* Im Allgemeinen sind die ätherischen Oele sehr leicht in Alkohol löslich, und zwar um so leichter, je wasserfreier derselbe ist. Jedoch verdient hervorgehoben zu werden, dass diese Löslichkeit in viel höherem Grade bei den sauerstoffhaltigen, als bei den sauerstofffreien Oelen angetroffen wird. Diese weingeistigen Lösungen der ätherischen Oele, welche theils als Räucherungsmittel, z. B. Eau de Lavande, Eau de Cologne etc., theils als Medikamente, besonders Spiritus Cochleariae, Juniperi, Sabinae, Serpylli, Rorismarini etc., Anwendung finden, werden entweder durch unmittelbares Auflösen des ätherischen Oels in Weingeist, oder durch Destillation der riechenden Pflanzentheile mit Weingeist gewonnen. Mit Äther lassen sich die ätherischen Oele in jedem Verhältniss mischen.

Die im Handel vorkommenden ätherischen Oele sind sehr häufig verfälscht, weil die meisten Pflanzen eine sehr geringe Ausbeute gewähren. Ätherische Oele, die mit fetten Oelen, Harzen oder Balsamen verfälscht

*) Ann. d. Chem. u. Pharm XXXVIII. 69.

sind, hinterlassen, wenn man einen Tropfen derselben auf Papier verdunsten lässt, einen Fleck, wobei jedoch zu erinnern ist, dass die ätherischen Oele selbst bei längerem Aufbewahren, namentlich in schlecht verschlossenen, oder nicht ganz angefüllten und dem Einfluss des Lichtes ausgesetzten Gefässen, eine harzartige Beschaffenheit annehmen können. Eine Verfälschung mit Weingeist verräth sich dadurch, dass das Oel beim Schütteln mit Wasser in graduirten Gefässen, nachdem es sich wiederum vom Wasser abgesondert hat, eine Verminderung des Volumens zeigt, die in diesem Fall so gross ist, dass sie nicht auf Rechnung der geringen Menge Oel, welche sich dabei in dem Wasser löst, gebracht werden kann. Die gewöhnlichste Verfälschung besteht aber darin, dass die theureren ätherischen Oele mit wohlfeileren versetzt werden, und gerade dies ist am schwierigsten zu entdecken. Da das Terpenthin- und Lavendelöl unter allen am wohlfeilsten sind, so hat man auf diese sein Hauptaugenmerk zu richten. Das Terpenthinöl gehört zu den sauerstofffreien, in wässrigem Weingeist schwer löslichen Oelen, und lässt sich daher in allen denjenigen Fällen, wo es zum Verfälschen eines sauerstoffhaltigen Oels benutzt worden ist, ziemlich leicht entdecken, indem man das zu untersuchende Oel mit seinem doppelten Volumen Weingeist von 75 — 80 p. C. schüttelt, wobei das Terpenthinöl grösstentheils ungelöst bleibt, und daher anfangs eine trübe Emulsion bildet, später aber in deutlich erkennbaren Tropfen sich am Boden des Gefässes ansammelt. Diese Prüfung ist indessen bei solchen Oelen, die ebenfalls schwer löslich in Weingeist sind, wie Ol. Citri, Juniperi, Sabinae etc., nicht anwendbar, so dass man sich hier darauf beschränkt sieht, die Gegenwart des Terpenthinöls durch den Geruch nachzuweisen. Der

Geruch des beigemengten Terpenthinöls tritt am deutlichsten hervor, wenn man einige Tropfen des auf diese Weise verfälschten Oeles entweder auf ein Tuch bringt, und letzteres in der Luft umherschwingt, oder in einem erwärmten Löffel langsam verdunsten lässt; in beiden Fällen wird der Geruch des Terpenthinöls gegen das Ende deutlich erkennbar. Auf ähnliche Weise ist zu verfahren, wenn es sich um die Nachweisung des Lavendelöls handelt. — Andere Prüfungen der ätherischen Oele, welche auf dem Verhalten derselben theils gegen Kalium, theils gegen Iod beruhen, sind von sehr beschränkter Anwendung. Berál giebt nämlich an, dass sich ein Stück Kalium von der Grösse des Semen Psyllii in 12 Tropfen Oel über 5 Minuten halten müsse, ehe es vollständig aufgelöst sei. Allein es leuchtet von selbst ein, dass hiebei die Zusammensetzung der einzelnen ätherischen Oele sehr in Betracht kommt, indem die sauerstofffreien Oele das Kalium offenbar nur dann auflösen, d. h. oxydiren können, wenn sie, was gewöhnlich der Fall ist, Wasser enthalten, während andererseits manche sauerstoffhaltige ätherische Oele das Kalium sehr rasch auflösen *). Was das Verhalten zum Iod anlangt, so besitzen einige flüchtige Oele die Eigenschaft, beim Zusammentreffen mit trocknem Iodpulver eine schwache Explosion zu erzeugen, während andere das Iod ruhig mit rothbrauner Farbe auflösen. Die Eigenschaft, mit Iod zu verpuffen, scheint allen sauerstofffreien ätherischen Oelen im frisch bereiteten Zustand eigen zu sein, zum Theil aber mit dem Alter (durch Oxydation?) verloren zu gehen. Andererseits kommt diese Eigenschaft auch einigen sauerstoffhaltigen Oelen zu. —

*) Vgl. Löwig in Pogg. Ann. XXXVI 389.

Manche ätherische Oele setzen in der Kälte einen festen Bestandtheil, *Stearopten* oder *Campher* ab; einige erlangen diese Eigenschaft erst durch ein gewisses Alter, indem sie Sauerstoff absorbiren. Bei anderen hat die Sauerstoff-Aufnahme nur die Bildung eines harzartigen Körpers zur Folge.

Die Zahl der ätherischen Oele ist fast so gross, wie die Zahl der riechenden Pflanzen, indem selten verschiedene Pflanzen ein und dasselbe Oel enthalten

Da die älteren Analysen der ätherischen Oele meistens ohne Rücksicht auf den Umstand, dass diese Substanzen in der Regel Gemenge mehrerer Bestandtheile ausmachen, angestellt sind, so finden sich in der nachfolgenden Tabelle nur diejenigen analytischen Resultate, welche unter Anwendung einfacher Oele gewonnen sind.

Name.	Formel.	Beobachter.
Terpenthinöl . .	C^5H^4	Blanchet u. Sell.
Wacholderöl . .	„	Dies.
Sadebaumöl . . .	„	Dumas.
Citronenöl . . .	„	Blanchet u. Sell.
Pomeranzenöl . .	„	Soubeiran u. Capitaine.
Apfelsinenöl . . .	„	Völckel.
Limonienöl . . .	„	Dumas.
Copaivaöl . . .	„	Blanchet u. Sell.
Elemiöl	„	Stenhouse.
Cubebenöl . . .	„	Soubeiran u. Capitaine.
Pfefferöl	„	Dumas.
Kümmelöl * . .	„	Schweizer.
Fenchelöl * . .	„	Cahours.
Bitterfenchelöl * .	„	Ders.
Gewürznelkenöl *	„	Ettling.
Baldrianöl * . .	„	Ders.
Birkenöl . . .	„	Sobrero.

Name.	Formel.	Beobachter.
Römisch-Kümmelöl *	$C^{20}H^{14}$	Gerhardt u. Cahours.
Cedernöl *	$C^{32}H^{26}$	Walter.
Tolubalsamöl . . .	$C^{24}H^{18}$	Deville.
Campher	$C^{10}H^{8}O$	Dumas.
Poleyöl	„	Kane.
Dostenöl	$C^{50}H^{40}O$	Ders.
Rosmarinöl	$C^{45}H^{38}O^{2}$	Ders.
Weihrauchöl . . .	$C^{35}H^{28}O$	Stenhouse.
Pferdemünzenöl . .	„	Kane.
Majoranöl	$C^{14}H^{15}O^{5}$	Mulder.
Rautenöl	$C^{28}H^{28}O^{3}$	Will.
Cascarillöl	$C^{14}H^{12}O$	Gerhardt u. Cahours.
Römisch-Kümmelöl .	$C^{20}H^{12}O^{2}$	Dies.
Anisöl	„	Cahours.
Bitterfenchelöl . . .	„	Ders.
Zimmtöl	$C^{20}H^{11}O^{2}$	Mulder.
Cassiaöl	„	Ders.
Zimmtblüthenöl . .	„	Ders.
Salbeyöl	$C^{12}H^{10}O^{x}$	Rochleder.
Baldrianöl	$C^{12}H^{10}O^{2}$	Gerhardt.
Kamillenöl	$C^{11}H^{9}O$	Bornträger.
Cedernöl	$C^{32}H^{28}O^{2}$	Walter.
Esdragonöl	$C^{32}H^{21}O^{3}$	Laurent.
Wintergrünöl . . .	$C^{16}H^{8}O^{6}$	Cahours.
Spiräaöl	$C^{14}H^{6}O^{4}$	Dumas.

Die mit einem Stern (*) bezeichneten Oele bedeuten die leichter flüchtigen Bestandtheile der rohen Oele, und sind daher zum Theil nochmals in der Tabelle aufgeführt, um die Zusammensetzung des minder flüchtigen, sauerstoffhaltigen Bestandtheils ebenfalls angeben zu können *).

*) Um die Bezeichnung der ätherischen Oele zu erleichtern,

Da eine Beschreibung aller bisher dargestellten ätherischen Oele hier zu weit führen würde, und überdies für die Wissenschaft von geringem Interesse ist, so heben wir nur einzelne ätherische Oele, deren chemische Verhältnisse genauer untersucht worden sind, besonders hervor.

Terpenthinöl, aus dem Terpenthin, einem Gemenge von Harz und flüchtigem Oel, welches von mehreren Pinus-Arten abstammt, ist farblos, dünnflüssig, und siedet bei 157°. Spec. Gew. = 0,86. — Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas in Terpenthinöl, so wird es reichlich absorbirt, und bildet eine feste und eine flüssige Verbindung. Die erstere krystallisirt aus ihrer weingeistigen Lösung in farblosen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen, ist leicht schmelzbar und lässt sich unzersetzt sublimiren, riecht nach Campher, und besteht aus $C^{20}H^{16}+HCl$. Durch wiederholte Destillation über gebranntem Kalk lässt sich der Kohlenwasserstoff (*Tereben* nach Soubeiran und Capitaine, *Dadyl* nach Blanchet und Sell, *Camphilen* nach Deville) wieder abscheiden, und tritt dann mit den meisten Eigenschaften des Terpenthinöls auf, unterscheidet sich aber von diesem durch

---

hat man hin und wieder Vorschläge für eine systematische Nomenklatur derselben gemacht. So haben z. B. Gerhardt und Cahours den sauerstofffreien Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls (von Cuminum Cyminum) mit dem Namen *Cymēn*, den sauerstoffhaltigen dagegen mit dem Namen *Cuminol* bezeichnet. Wenn aber das Wesentliche dieser Nomenklatur in den Endsylben *ēn* und *ol* liegen soll, so hätte nicht der eine Name von dem Genus, und der andere von der Species abgeleitet werden müssen. Noch viel weniger aber hätten diejenigen, welche die in Rede stehende Nomenklatur einführen wollen, ein Zersetzungsprodukt des Cuminols mit dem Namen *Cumen* belegen dürfen. Vgl. Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII. 71. 72 u. 88.

den Mangel an Rotationsvermögen. Die flüssige Verbindung ist farblos, neutral, specifisch leichter, als Wasser, und lässt sich ebenfalls durch Behandlung mit Basen zersetzen, welche einen, dem Terpenthinöl isomerischen Kohlenwasserstoff (*Terebilen* nach Soubeiran und Capitaine, so wie nach Deville, *Peucyl* nach Blanchet und Sell) abscheiden. Zwischen den beiden vom Chlorwasserstoff getrennten Verbindungen scheint kein weiterer Unterschied Statt zu finden *).

Ähnliche Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure bilden auch die anderen ätherischen Oele, welche mit dem Terpenthinöl in der Zusammensetzung übereinstimmen; nur dass die relativen Mengen beider Bestandtheile wechseln. So bildet z. B. der sauerstofffreie Bestandtheil des Kümmelöls, das *Carven*, mit Chlorwasserstoff eine krystallisirbare Verbindung von der Zusammensetzung $C^{10}H^8+HCl$. Dieselbe Zusammensetzung besitzen die entsprechenden festen Verbindungen des Copaiva- und Pomeranzenöls, während diese Verbindungen beim Cubeben- und Wacholderöl der Formel $C^{15}H^{12}+HCl$, und beim Pfefferöl der Formel $C^{25}H^{20}+2HCl$ entsprechen. Aus diesen Thatsachen scheint zu folgen, dass die oben (S. 63) aufgezählten sauerstofffreien ätherischen Oele als polymerische Verbindungen zu betrachten sind.

Tolubalsamöl, aus dem Tolubalsam von Myroxylon toluiferum, und der flüssige Bestandtheil des *Cedernöls* kommen in der Zusammensetzung dem Terpenthinöl so nahe, dass die oben in der Tabelle (S. 64) aufgeführten Formeln zweifelhaft erscheinen.

---

*) Über die Verbindungen des Terpenthinöls mit Chlorwasserstoffsäure vgl.: Blanchet und Sell in den Ann d. Chem. u. Pharm. VI 271. — Soubeiran und Capitaine, ebendas. XXXIV. 312. — Deville, ebendas. XXXVII. 176.

Römisch-Kümmelöl, aus dem Samen von Cuminum Cyminum, besteht aus zwei Oelen, von welchen das eine, das *Cymen*, sauerstofffrei ist, sich aber in der Zusammensetzung von den meisten übrigen sauerstofffreien Oelen unterscheidet, indem es der Formel $C^{20}H^{14}$ entspricht. Es bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche citronenartig riecht, und bei 165° siedet. Der sauerstoffhaltige Bestandtheil, das *Cuminol*, ist nach der Formel $C^{20}H^{12}O^2$ zusammengesetzt, besitzt den eigenthümlichen Geruch des Römisch-Kümmelöls, und siedet erst bei 220°. Es hat grosse Neigung, durch Sauerstoffaufnahme in *Cuminsäure* $= C^{20}H^{11}O^3+HO$ überzugehen. Letztere krystallisirt in weissen prismatischen Tafeln, schmeckt sauer, riecht wanzenähnlich, schmilzt bei 92°, und siedet bei 250°.

Zimmtöl, aus den Rinden von Laurus Cinnamomum und L. Cassia, $= C^{20}H^{11}O^2$, verwandelt sich allmälig an der Luft unter theilweiser Verharzung in ein anderes Oel von der Zusammensetzung $C^{18}H^8O^2$, und in *Zimmtsäure* $= C^{18}H^7O^3$, von welcher weiter unten bei den Säuren die Rede sein wird.

Gewürznelkenöl, aus den getrockneten Blüthenknospen von Eugenia caryophyllata, zerfällt beim Behandeln mit einer starken Kalilauge in ein indifferentes Oel $= C^5H^4$, und in *Nelkensäure* $= C^{24}H^{15}O^5$, welche sich mit dem Kali verbindet. Letztere bildet eine farblose ölartige Flüssigkeit, welche nach Gewürznelken riecht und schmeckt, und bei 245° siedet. — Aus dem rohen Nelkenöl setzen sich bei längerem Aufbewahren weisse geruch- und geschmacklose Krystalle von Caryophyllin $= C^{10}H^8O$ ab, welche sich als ein Oxydationsprodukt des indifferenten Bestandtheils betrachten lassen.

Anisöl, aus dem Samen von Pimpinella Anisum, enthält ausser dem festen Anisstearopten, welches in der Zusammensetzung mit dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls übereinstimmt, ein anderes flüssiges, wahrscheinlich sauerstofffreies Oel. Das feste Oel krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 18° schmelzen und bei 222° sieden.

Salbeyöl, aus dem Kraut von Salvia officinalis, besteht je nach dem Alter aus einem Gemenge von verschiedenen Oelen, die sich sämmtlich als Oxydationsstufen eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung C^6H^5 betrachten lassen.

Baldrianöl, aus der Wurzel von Valeriana officinalis, besteht im Wesentlichen aus zwei verschiedenen Oelen, von welchen das sauerstofffreie, das *Borneen*, der Formel C^5H^4 entspricht, und durch Aufnahme der Elemente des Wassers in durchsichtige, sublimirbare Krystalle übergeht, welche mit dem *Borneocampher* ($= C^{20}H^{18}O^2$) von Dryobalanops Camphora identisch sind. Das sauerstoffhaltige Oel, das *Valerol*, $= C^{12}H^{10}O^2$, ist bei der gewöhnlichen Temperatur meistens flüssig, ungeachtet es bei einigen Graden unter Null in farblosen Prismen krystallisirt, die erst über 20° wieder flüssig werden. Das Valerol hat einen heuartigen Geruch, nimmt aber an der Luft sehr bald einen unangenehmen Geruch an, indem es sich zum Theil in Baldriansäure verwandelt, von welcher später die Rede sein wird.

Wintergrünöl, aus der Gaultheria procumbens, besteht fast nur aus einem einzigen Oel, welches schwerer, als Wasser, ist, und bei 224° siedet. Die Zusammensetzung dieses Oels ist sehr ungewöhnlich, weil dasselbe mit einer künstlich darstellbaren Verbindung, dem salicylsauren Methyloxyd

$= C^2H^3O+C^{14}H^5O^5 = C^{16}H^8O^6$ identisch ist, indem es durch Behandlung mit Ätzkali in Methyloxydhydrat $(= C^2H^3O+HO)$ und in salicylsaures Kali zerfällt.

Spiräaöl, durch Destillation mit Wasser aus den Blüthen von Spiraea ulmaria gewonnen, ist ein Gemenge aus einem indifferenten und einem sauren Oel, und enthält ausserdem noch in sehr geringer Menge einen Stoff von krystallinischer Beschaffenheit. Das saure Oel, die *spiroylige Säure*, besitzt die in der Tabelle angegebene Formel $C^{14}H^6O^4 = C^{14}H^5O^3+HO$, wonach diese Verbindung isomerisch mit der später abzuhandelnden Benzoesäure ist. Die spiroylige Säure bildet ein farbloses, aromatisch riechendes Oel von 1,173 spec. Gew., und siedet bei 196°. Sie löst sich in Wasser, besser noch in Weingeist. Ihre wässrige Lösung erzeugt mit Eisenoxydsalzen eine intensiv rothe Färbung.

Von einigen anderen, den ätherischen Oelen nahe stehenden Substanzen, dem *Bittermandelöl, Senföl* und *Knoblauchöl,* welche nicht fertig gebildet in den Pflanzen vorkommen, sondern aus der Zersetzung anderer Pflanzenstoffe hervorgehen, wird weiter unten die Rede sein. —

Campher, durch Destillation aus dem Holz von Cinnamomum Camphora gewonnen, und durch Sublimation gereinigt, bildet eine farblose, durchscheinende, zähe Masse von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Aus seiner weingeistigen Lösung krystallisirt er in Oktaedern; schmilzt bei 175°, und siedet bei 200°. Er schwimmt auf dem Wasser und verdunstet schon bei der gewöhnlichen Temperatur so stark, dass kleine Campherstückchen, welche auf Wasser schwimmen, dadurch in rotirende Bewegung gerathen. Alkohol, Äther, fette und flüchtige Oele lösen

ihn leicht, Wasser nimmt ihn nur in geringer Menge auf.

Coumarin, der feste, riechende Bestandtheil der Tonkabohnen von Dipterix odorata, und kürzlich auch im Kraut von Asperula odorata aufgefunden, lässt sich unmittelbar durch kalten wasserfreien Weingeist aus den ersteren ausziehen, und krystallisirt beim Verdunsten in kleinen Prismen, oder undeutlichen wolligen Krystallen. Farblos, vom Geruch der Tonkabohnen, schmilzt bei 50°, siedet bei 270°. Löst sich kaum in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem Wasser, und scheidet sich in weissen glänzenden Nadeln daraus ab. Seine Zusammensetzung entspricht nach Delalande der Formel $C^{18}H^{7}O^{4}$. Von verdünnten Alkalien wird das Coumarin in gelinder Wärme sogleich aufgelöst, und verliert seinen Geruch, so dass es eine wirkliche Verbindung mit denselben einzugehen scheint, aus welcher es durch Säuren unverändert gefällt wird. Von concentrirter, siedender Kalilauge wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas in *Coumarinsäure* = $C^{18}H^{7}O^{5}$ umgewandelt, welche sich aus ihrer Verbindung mit Kali durch Säuren in glänzenden, durchsichtigen Blättchen abscheiden lässt, und im isolirten Zustand 1 At. Wasser enthält.

Anhang zu den ätherischen Oelen. — Die nachfolgenden Substanzen kommen darin mit den Stearoptenen der ätherischen Oele überein, dass sie durch Destillation mit Wasser aus den betreffenden Pflanzen dargestellt werden können, sind aber so wenig flüchtig, dass sie bei der gewöhnlichen Temperatur fast keinen Geruch besitzen.

Anemonin, aus dem Kraut von Anemone Pulsatilla, pratensis und nemorosa, bildet beim Umkrystal-

lisiren aus Alkohol weisse nadelförmige Krystalle, welche kurz vor 150° erweichen, ohne vollkommen zu schmelzen, und bei der genannten Temperatur Wasser und scharfe, stechende Dämpfe entwickeln. Das Anemonin löst sich in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol dagegen nur wenig; eben so lösen Äther und Wasser, selbst bei der Siedhitze, nur geringe Mengen. Die Losungen reagiren neutral. Die Zusammensetzung ist nach Fehling $= C^5H^2O^2$; die krystallisirbare Verbindung, welche das Anemonin mit Bleioxyd eingeht, $= PbO + C^{15}H^6O^6$. Durch Alkalien wird es zersetzt und bildet, neben einem anderen Produkt von unbekannter Zusammensetzung, *Anemonsäure* $= C^9H^4O^4$.

Helenin wird aus der frischen Wurzel von Inula Helenium entweder durch Destillation mit Wasser, oder durch Auskochen mit Weingeist gewonnen. Es krystallisirt in weissen, vierseitigen Prismen, von sehr geringem Geruch und Geschmack, welche sich leicht in heissem Weingeist und Äther lösen. Wasser fällt das Helenin aus diesen Lösungen. Es schmilzt bei 72°, siedet bei 275 — 280°, unter Verbreitung eines schwach aromatischen Geruchs. Von wässrigem Kali wird es gelöst, und durch Säuren wiederum unverändert gefällt. Nach Gerhardt's Analysen entspricht es der Formel $C^{15}H^{10}O^2$.

Asarin wird durch Destillation mit Wasser aus der Wurzel von Asarum europaeum gewonnen. Aus dem milchigen Destillat scheiden sich gelbe, butterartige Tropfen ab, welche allmälig krystallinisch erstarren. Löst man diese Substanz in Weingeist, so bildet sich auf Zusatz von Wasser ein weisser, glänzender krystallinischer Niederschlag, und eine dicke gelbliche Flüssigkeit, welche aus Asarumöl und Asarin besteht. Das Asarumöl lässt sich durch gelindes

Erhitzen verflüchtigen. Das Asarin krystallisirt in sechsseitigen Prismen, schmilzt bei 40°, und siedet bei 280° unzersetzt. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist. Seine Zusammensetzung ist $C^{16}H^{11}O^{4}$. — Der oben erwähnte, in der weingeistigen Lösung durch Wasserzusatz erzeugte, krystallinische Niederschlag scheint vom Asarin verschieden zu sein, denn er bildet kleine seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln, schmilzt erst bei 70°, und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung reizender Dämpfe. Diese Krystalle lösen sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Äther. Kalte concentrirte Schwefelsäure bildet mit diesem Körper eine farblose Auflösung, welche in der Wärme anfangs braun, später blau wird.

Siebentes Kapitel.

Harze.

Die Zahl der Harze ist überaus gross, da sie sich in den meisten Pflanzen und Pflanzentheilen finden. Aus manchen perennirenden Pflanzen, namentlich aus der Familie der Coniferen, fliessen sie oft freiwillig in Verbindung mit ätherischem Oel aus und erhärten allmälig, indem das letztere, welches das Lösungsmittel für das Harz abgiebt, entweder verdunstet, oder, wenigstens zum Theil, durch Sauerstoff-Aufnahme selbst in Harz übergeht. Künstlich gewinnt man die Harze durch Ausziehen der betreffenden Pflanzentheile mit Weingeist, und Vermischen des Auszugs mit einer hinreichenden Menge Wasser, wodurch das Harz gefällt wird. In einigen Fällen wird Äther anstatt des Weingeistes angewendet. Die meisten

Harze halten die genannten Lösungsmittel so hartnäckig zurück, dass man sie nur durch 10—12stündiges Trocknen bei 100° davon befreien kann. Die auf dem einen oder anderen Wege gewonnenen Harze enthalten oft noch fremde Beimengungen, namentlich färbende Substanzen, die zum Theil durch Digestion der weingeistigen Lösungen mit Kohlenpulver entfernt werden können. Die freiwillig ausfliessenden Harze enthalten fast immer grössere oder geringere Mengen von ätherischem Oel, von welchem die künstlich dargestellten in der Regel frei sind, weil das ätherische Oel in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

Die Harze sind in Wasser unauflöslich. Die Angabe, dass einige Harze durch Aufnahme von Hydratwasser eine geringe Löslichkeit erhalten, bedarf noch der Bestätigung. Das gewöhnliche Lösungsmittel für die Harze ist der Weingeist, der die meisten dieser Körper schon in der Kälte aufnimmt, bisweilen indessen zur vollständigen Auflösung heiss angewendet werden muss, und alsdann beim Erkalten einen Theil des Harzes wieder in fester Form absetzt. Bonastre belegt diesen nur in heissem Weingeist löslichen Theil mit dem Namen *Sous-Resine*, Halbharz, während Andere den Ausdruck *Hartharz* wählen. Beide Ausdrücke sind ziemlich ausser Gebrauch gekommen. Die Löslichkeit der Harze in Weingeist scheint mit dem Sauerstoffgehalt derselben zuzunehmen. Die meisten Harze lösen sich auch im Äther und in ätherischen Oelen.

Während die Harze bei hinlänglichen Wärmegraden, in der Regel ohne eine Zersetzung zu erleiden, schmelzen, lassen sie sich nur ausnahmsweise bei höherer Temperatur unverändert verflüchtigen. Sie sind durchscheinend und von glasigem Bruch. Da die

Harze nicht flüchtig sind, so ist ihr Geruch allemal einem Gehalt an ätherischem Oel zuzuschreiben. Eben so scheint der Geschmack einiger Harze von fremden Beimengungen herzurühren.

Im Allgemeinen verhalten sich die Harze ihrem chemischen Charakter nach, wie schwache Säuren, und bilden mit den Basen Salze, die grösstentheils in Äther und Weingeist, aber nur dann in Wasser löslich sind, wenn sie ein Alkali des ersten Ranges zur Basis haben *). Nach diesem electronegativen Verhalten der Harze stellt Unverdorben **) folgende Abtheilungen auf:

1. Stark electronegative Harze, welche leicht in Ammoniak löslich sind und beim einmaligen Aufkochen der Lösung nicht gefällt werden. Die hierher gehörigen Harze zersetzen die wässrigen kohlensauren Alkalien unter Bildung doppeltkohlensaurer Salze.

2. Mittelmässig electronegative Harze, welche sich ebenfalls, aber schwer, in Ammoniak lösen, und beim Aufkochen der Lösung gefällt werden. Die weingeistigen Lösungen dieser Harze werden durch eine weingeistige Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt.

3. Schwach electronegative Harze, welche sich nicht in Ammoniak, wohl aber in Kali und Natron lösen. Ihre weingeistigen Lösungen werden meistens durch essigsaures Kupferoxyd nicht, wohl aber durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

4. Indifferente Harze, welche sich auch in Kali und Natron nicht lösen.

---

*) Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass die Harze nach Johnston unter dem Einfluss der Alkalien und des Bleioxyds Sauerstoff aufnehmen, und einen Theil ihres Wasserstoffs (durch Wasserbildung) einzubüssen scheinen

**) Pogg. Ann. XI. 28.

Diese Abtheilungen sind indessen nicht scharf geschieden, und es kommen namentlich Fälle vor, wo ein Harz (z. B. Sandarach) seinem Verhalten zum Ammoniak nach zur ersten Abtheilung gehört, im Übrigen aber zur zweiten Abtheilung gerechnet werden muss.

Die in der Natur vorkommenden Harze sind in der Regel Gemenge, deren einzelne Bestandtheile, wenn sie auch im isolirten Zustand ein verschiedenes Verhalten gegen die Lösungsmittel zeigen, dennoch schwer vollständig zu trennen sind, weil das Verhalten eines Harzes zu einem Lösungsmittel durch die gleichzeitige Anwesenheit eines zweiten Harzes so modificirt wird, dass die concentrirte Lösung des einen in Weingeist, Äther, Kali u. s. w. meistens geringe Antheile eines anderen, in diesen Lösungsmitteln an sich unlöslichen Harzes aufnimmt.

Um die verschiedenen Bestandtheile ein und desselben Harzes auf eine bequeme Weise, ohne Einführung neuer Namen, unterscheiden zu können, pflegt man sich der griechischen Buchstaben zu bedienen, z. B. Mastix α Harz, Mastix β Harz u. s. w.

Die Elementarzusammensetzung der Harze ist in neuester Zeit vielfach untersucht worden. Namentlich hat Johnston *) eine grosse Zahl von Analysen angestellt, die ihn zu dem Resultat geführt haben, dass die empirischen Formeln aller Harze auf 40 At. Kohlenstoff zurückgeführt werden können, und dass die meisten Harze sich als verschiedene Oxydationsprodukte zweier Kohlenwasserstoffe: $C^{40}H^{32}$ und $C^{40}H^{24}$ betrachten lassen. In der folgenden Tabelle sind daher auch die Analysen anderer Chemiker auf 40 At. berechnet.

*) Journ. f. pract. Chem. XVII. 117. und XXVI. 145.

Name.	Formel.	Beobachter.
Fichtenharz . .	$C^{40}H^{32}O^{4}$	H. Rose.
Copaivaharz . .	$C^{40}H^{32}O^{4}$	,,
Mastixharz α . .	$C^{40}H^{32}O^{4}$	Johnston.
,, β . .	$C^{40}H^{32}O^{2}$	,,
Sandarachharz α .	$C^{40}H^{34}O^{6}$	,,
,, β .	$C^{40}H^{32}O^{5}$	,,
,, γ .	$C^{40}H^{32}O^{6}$	,,
Olibanumharz a . .	$C^{40}H^{32}O^{6}$	,,
,, b .	$C^{40}H^{32}O^{4}$	,,
Elemiharz α . .	$C^{40}H^{32}O^{4}$	,,
,, β . .	$C^{40}H^{32}O$	,,
Bdelliumharz . .	$C^{40}H^{32}O^{5}$	,,
Labdanumharz .	$C^{40}H^{32}O^{7}$	,,
Jalappenharz . .	$C^{40}H^{34}O^{18}$	,,
Scammoniumharz .	$C^{40}H^{34}O^{20}$	,,
Copalharz α . .	$C^{40}H^{32}O^{5}$	Filhol.
,, β . .	$C^{40}H^{32}O^{5}$	,,
,, γ . .	$C^{40}H^{32}O^{3}$	,,
,, δ . .	?	,,
,, ε . .	$C^{40}H^{32}O^{2}$	,,
Palmwachsharz .	$C^{40}H^{32}O^{2}$	Boussingault.
Euphorbiumharz α	$C^{40}H^{32}O^{6}$	Johnston.
,, β	$C^{45}H^{36}O^{4}$	H. Rose.
Dammarharz . .	$C^{40}H^{31}O^{6}$	Thomson.
Acaroidharz . .	$C^{40}H^{20}O^{12}$	Johnston.
Drachenblut . . .	$C^{40}H^{24}O^{8}$	,,
Gummi-Guttharz .	$C^{40}H^{23}O^{9}$	,,
Guajacharz . . .	$C^{40}H^{23}O^{10}$	,,
Tolubalsamharz .	$C^{40}H^{24}O^{10}$	Deville.
Ammoniakharz .	$C^{40}H^{25}O^{5}$	Johnston.
Opoponaxharz . .	$C^{40}H^{25}O^{14}$	,,
Asafötidaharz . .	$C^{40}H^{26}O^{10}$	,,
Galbanumharz . .	$C^{40}H^{27}O^{7}$	,,
Sagapenumharz .	$C^{40}H^{29}O^{9}$	,,

Die Annahme, dass die zuerst in der Tabelle aufgeführten Harze als verschiedene (zum Theil isomerische oder polymerische) Oxydationsstufen desselben Kohlenwasserstoffs C^5H^4, welcher im isolirten Zustand häufig in Form von ätherischen Oelen (s. S. 63) auftritt, zu betrachten sind, gewinnt dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, dass mehrere dieser ätherischen Oele (Terpenthinöl, Copaivaöl, Elemiöl) in denselben Pflanzen als Begleiter der entsprechenden Harze auftreten. Zweifelhafter ist die Entstehung der übrigen Harze von geringerem Wasserstoffgehalt. Um auch diese aus einem Oxydationsprocess von ätherischen Oelen abzuleiten, müsste man entweder mehrere Kohlenwasserstoff-Radikale von verschiedener Zusammensetzung voraussetzen, oder annehmen, dass der Kohlenwasserstoff C^5H^4 (oder dessen polymerische Modifikationen) bei der Oxydation einen Theil seines Wasserstoffs durch Wasserbildung einbüsse. Zu Gunsten der letzteren Annahme dürfte der Umstand sprechen, dass sich nach Johnston die Zusammensetzung aller Harze auf C^{40}, also auf ein Multiplum von C^5 zurückführen lässt. —

Fichtenharz, Colophonium, fliesst in Verbindung mit Terpenthinöl als s. g. *Terpenthin* aus mehreren *Pinus*-Arten aus. Das Oel wird mit Wasser abdestillirt, und das Harz geschmolzen, wobei es in der Regel eine theilweise Zersetzung erleidet. Im unzersetzten Zustand besteht es aus zwei Harzen, die sich durch Behandlung mit kaltem Weingeist von 72 p. C., welcher nur das eine Harz auflöst, scheiden lassen. Das in kaltem Weingeist lösliche Alphaharz oder die *Pininsäure* lässt sich mit Wasser aus der Lösung fällen, und ist nicht krystallisirbar, während das Betaharz oder die *Silvinsäure* aus der heissen

alkoholischen Lösung beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, rhomboidischen Tafeln anschiesst. Beide Harze besitzen dieselbe Zusammensetzung, und bilden mit den Basen Salze, von welchen die Alkalisalze in Wasser löslich sind, aber durch überschüssiges Alkali gefallt werden.

Copaivaharz bildet in Verbindung mit dem Copaivaöl ein hellgelbes, durchsichtiges, dickflüssiges Liquidum, den *Copaivabalsam*, welcher aus mehreren *Copaifera*-Arten abstammt. Das Harz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in kurzen, farblosen, durchsichtigen, achtseitigen Säulen, und lässt sich mit Basen verbinden, weshalb es den Namen *Copahusäure* erhalten hat.

Mastix, ein von *Pistacia Lentiscus* abstammendes, in kleinen, gelblichen, halb durchsichtigen, rundlichen Körnern vorkommendes Harz, löst sich in kochendem Alkohol ohne Rückstand auf, lässt aber beim Erkalten das Betaharz in Form einer zähen, fadenziehenden Masse fallen, die nach einiger Zeit erhärtet, und von Einigen *Masticin* genannt wird.

Sandarach stammt von *Callitris quadrivalvis*, ist dem vorhergehenden sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass er beim Käuen zwischen den Zähnen nicht erweicht. Die Scheidung der drei darin enthaltenen Harze geschieht auf folgende Weise. Das gepulverte Harz wird mit vielem Weingeist behandelt, und die Lösung mit Ätzkali gefällt, wobei das Betaharz, welches gegen $\frac{3}{4}$ des natürlichen Harzes ausmacht, gelöst bleibt. Aus dem Niederschlag wird das Gammaharz mittelst Salzsäure abgeschieden, und nach dem Auswaschen mit Wasser durch kochenden Weingeist ausgezogen. Das Alphaharz bleibt bei dieser Behandlung zurück. Alle drei sind mit sauren Eigenschaften begabt.

Olibanumharz kommt gemeinschaftlich mit flüchtigem Oel und Gummi im *Weihrauch*, Olibanum, abstammend von *Boswellia serrata* vor. Der im Handel vorkommende Weihrauch ist ein Gemenge aus wenigstens zwei verschiedenen Gummiharzen, von welchen die runden, undurchsichtigen, harten und brüchigen Stücke das in der Tabelle mit *a* bezeichnete Harz enthalten, während das mit *b* bezeichnete in den helleren, gelben, weniger brüchigen und etwas durchscheinenden Stücken, welche meistens die Form von langen Thränen besitzen, vorkommt. Das letztere ist seinem Verhalten nach dem Fichtenharz sehr ähnlich.

Elemi, nach neueren Angaben von *Icica Icicariba* abstammend, enthält je nach dem Alter mehr oder weniger ätherisches Oel und zwei verschiedene Harze, von welchen das Alphaharz in kaltem Weingeist leicht löslich ist, das Betaharz aber aus seiner Lösung in kochendem Alkohol in feinen Nadeln herauskrystallisirt. Das erstere reagirt sauer, das zweite, das *Elemin*, verhält sich gegen Basen indifferent.

Bdelliumharz macht neben Gummi den Hauptbestandtheil des Bdelliums aus, und lässt sich leicht mit Weingeist ausziehen. Nach dem Abdampfen bleibt es in Form einer gelben, bei 100° weich werdenden Masse zurück.

Labdanum oder *Ladanum*, welches von *Cistus creticus* und *cyprius* abstammt, kommt gewöhnlich so sehr mit Sand und anderen Beimengungen verunreinigt vor, dass es an Weingeist nur ungefähr den vierten Theil seines Gewichts an Harz abtritt, welches nach dem Abdampfen eine dunkelbraune, durchsichtige Masse bildet.

Jalappenharz lässt sich aus der Wurzel von *Convolvulus Purga* durch kochenden Weingeist ausziehen.

Gewöhnlich ist es braun gefärbt. Wird die Jalappenwurzel zuvor mit kochendem Wasser erschöpft, so liefert sie bei der Behandlung mit kochendem Weingeist eine schwach bernsteingelbe Tinctur, die nach der Digestion mit etwas Thierkohle ein farbloses Harz zurücklässt. Das Jalappenharz löst sich ohne Rückstand in Äther, und bildet mit Ätzkali eine Verbindung, die nicht bloss in Wasser, sondern auch in überschüssigem Ätzkali löslich ist. Dieser Umstand dient zu einer Prüfung des Harzes, das bisweilen mit Fichtenharz verfälscht wird.

Scammoniumharz ist unter allen Harzen das sauerstoffreichste. Es lässt sich durch kalten Weingeist aus dem Scammonium, dem eingetrockneten Milchsaft der Wurzel von *Convolvulus Scammonia*, ausziehen, und bildet ein blassgelbes, undurchsichtiges, hartes, bei 142° schmelzendes Harz, welches in Äther vollständig löslich ist.

Copal, von verschiedenen Pflanzen der Familie der Cäsalpineen, namentlich den Gattungen *Hymenaea* und *Trachylobium*, abstammend, unterscheidet sich von den meisten Harzen durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, und ist nach Filhol *) ein Gemenge aus fünf verschiedenen Harzen, die sich auf folgendem Wege von einander trennen lassen. Der gepulverte Copal wird zuerst mit Alkohol behandelt, und die Lösung mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd versetzt, worauf ein Niederschlag entsteht, der aus dem Alpha- und Gammaharz verbunden mit Kupferoxyd besteht. Die Verbindung des Alphaharzes mit Kupferoxyd ist in Äther löslich, die andere nicht. In der alkoholischen Lösung, welche von dem Niederschlage getrennt ist,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm XLIV. 323.

befindet sich das Betaharz in Verbindung mit Kupferoxyd. Der in Alkohol unauflösliche Rückstand des Copals tritt an Ätzkalilauge das Deltaharz ab, während das indifferente, in allen Lösungsmitteln unlösliche Epsilonharz zurückbleibt. Die drei ersten Harze werden vom Äther gelöst, das Deltaharz nicht. — Der gepulverte Copal absorbirt an der Luft Sauerstoff. Die neuen Harze, welche dadurch entstehen, scheinen dasselbe Radikal ($C^{40}H^{32}$), wie die ursprünglichen Harze, zu enthalten, sind aber leichter in Weingeist und Terpenthinöl löslich. Wenn der mit Wasser zerriebene Copal so lange der Luft ausgesetzt wird, bis er das Maximum der Oxydation erlitten hat, so ist die procentische Menge des Sauerstoffs fast auf das Doppelte der ursprünglichen gestiegen, und der Copal nunmehr vollständig in kaltem Alkohol und Äther löslich.

Palmwachsharz lässt sich aus dem *Palmwachs*, einer sich auf der Rinde von *Ceroxylon andicola* absetzenden Substanz, mit kaltem Alkohol ausziehen. Es ist farblos und krystallinisch, schmilzt erst über 100°, und wird dabei gelb und sehr spröde. — Der mit kaltem Weingeist erschöpfte Rückstand des Palmwachses löst sich in kochendem Weingeist, und setzt beim Erkalten eine krystallinische Masse ab, welche nach Boussingault *) aus einem Gemenge von Wachs und einer zweiten harzartigen Substanz, *Ceroxylin*, besteht, welche letztere sich aus der weingeistigen Lösung langsam in feinen, haarförmigen Krystallen abscheidet, und nach Henry und Plisson der Formel $C^{40}H^{30}O^2$ zu entsprechen scheint.

Euphorbiumharz bildet einen Bestandtheil des Euphorbiums, des Milchsaftes von *Euphorbia officina-*

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XV. 263.

rum und *canariensis*. Das Harz besteht aus einem in Weingeist leicht löslichen und einem schwer löslichen Harz. Das erstere ist von Johnston untersucht worden, und bildet eine braunrothe, spröde, brüchige, bei 100° schmelzende Masse. Das Betaharz lässt sich durch mehrmaliges Auflösen in heissem Weingeist und Erkaltenlassen in Form eines vollkommen weissen Pulvers darstellen, und entspricht nach H. Rose *) der Formel $C^{45}H^{36}O^4 = 9C^5H^4+O^4$. Jedoch zeigte dies Harz bei verschiedenen Bereitungen nicht immer dieselbe Zusammensetzung.

Dammarharz, von *Dammara australis* abstammend, besteht aus einem sauren und einem indifferenten Harz, für welches letztere Thomson **) den unpassenden Namen *Dammaran* vorgeschlagen hat. Beide können durch Behandlung des natürlichen Harzes mit siedendem Weingeist, in welchem das indifferente Harz unlöslich ist, getrennt werden, und besitzen dieselbe Zusammensetzung. In absolutem Alkohol und Terpenthinöl ist auch das indifferente Harz auflöslich.

Acaroidharz schwitzt aus der *Xantorrhoea hastilis* aus, ist dunkler gelb, als Gummi-Gutt, und wird aus der weingeistigen Lösung fast vollständig durch Wasser gefällt.

Drachenblut kommt in verschiedenen Sorten im Handel vor. Als Mutterpflanze des gewöhnlichen betrachtet man *Calamus Draco;* eine andere seltnere Sorte soll von *Dracaena Draco* abstammen. Johnston giebt an, dass das Drachenblut in Massen oder Klumpen allein ein reines unverfälschtes Harz sei, und hat für den in Weingeist und Äther löslichen Be-

*) Pogg. Ann. LIII. 369.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVII. 351.

standtheil dieses Harzes die in der Tabelle angegebene Zusammensetzung gefunden.

Gummi-Guttharz lässt sich aus dem Gummi-Gutt durch Alkohol, oder noch leichter durch Äther ausziehen, und macht in den besseren Sorten gegen 75 p. C. aus, während der Rest grösstentheils nur aus Gummi besteht. Das Harz bildet den färbenden Bestandtheil, und besitzt die Eigenschaften einer Säure, welche darin mit dem Fichtenharz übereinkommt, dass die wässrigen Lösungen ihrer Alkali-Salze durch überschüssiges Kali gefällt werden. Büchner *) zieht aus diesem Umstand den Schluss, dass der saure Bestandtheil des Gummi-Gutts zu den fetten Säuren gehöre, und berechnet aus seinen Analysen die Formel $C^{60}H^{35}O^{12}$.

Guajacharz fliesst aus dem Stamm von *Guajacum officinale*, löst sich fast vollständig in kaltem Alkohol mit dunkelbrauner Farbe, und liefert beim Abdampfen ein durchsichtiges, röthliches, angenehm riechendes und bei 100° schmelzendes Harz, dessen weingeistige Lösung durch essigsaures Bleioxyd weiss gefällt wird; der Niederschlag nimmt im Sonnenlicht eine blaue Farbe an. Es verbindet sich mit Basen, und giebt mit Kali eine Lösung, die durch Überschuss der Basis nicht gefällt wird. Die Kali-Lösung des Harzes giebt mit Goldchlorid einen blauen Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali mit purpurrother Farbe auflöst.

Tolubalsam soll aus *Myrospermum toluiferum* gewonnen werden, und neben Benzoesäure, ätherischem Oel und einigen anderen flüchtigen Bestandtheilen mehrere Harze enthalten. Dasjenige Harz, dessen Zusammensetzung in der Tabelle angegeben worden ist,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV. 71.

wurde auf folgende Weise von Deville *) dargestellt. Der Balsam wurde in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, das Harz theils durch Kohlensäure, theils durch Chlorcalcium gefallt, darauf durch Salzsäure von den Basen getrennt, in Alkohol gelöst und endlich durch Wasser gefällt. Es bildet ein rosenrothes, schwach nach Vanille riechendes Pulver.

Ammoniakharz bildet den vorherrschenden Bestandtheil des eingetrockneten Milchsaftes von *Dorema Ammoniacum*, und lässt sich aus diesem, dem s. g. Gummi Ammoniacum, mit Alkohol ausziehen. Die blassgelbe Auflösung liefert beim Verdampfen ein fast farbloses, durchsichtiges Harz, welches von Johnston analysirt worden ist, aber nach Calmeyer durch Behandlung mit Äther in zwei Harze zerlegt werden kann.

Opoponax soll von *Pastinaca Opoponax* abstammen, und giebt bei der Behandlung mit Weingeist eine braune Lösung, welche beim Verdampfen ein eigenthümlich riechendes, (also noch ätherisches Oel enthaltendes,) bei 100° schmelzendes, dunkelbraunes Harz zurücklässt. Die Analysen dieses Harzes weichen so sehr von einander ab, dass die von Johnston berechnete, in der Tabelle aufgeführte Formel wenig Werth hat.

Asafötidaharz lässt sich aus dem Teufelsdreck, dem eingetrockneten Milchsaft von *Ferula Asa foetida*, durch kalten Weingeist ausziehen. Das durch Verdampfen der Lösung erhaltene Harz ist blassgelb, besitzt den eigenthümlichen Geruch des Gummiharzes, und wird eben, wie dieses, am Sonnenlicht roth. Johnston's Analysen weichen so sehr von einander ab, dass die aufgestellte Formel wenig Zutrauen verdient.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV. 304.

Galbanum, der eingetrocknete Milchsaft von *Galbanum officinale*, besteht grösstentheils aus Gummi, und tritt daher nur wenig an Alkohol ab. Die Lösung giebt beim Verdunsten ein dunkelgelbes, durchsichtiges, bei 100° leicht schmelzendes Harz, welches kochendem Wasser keine Farbe ertheilt.

Sagapenum, ein Gummiharz, dessen Mutterpflanze, wahrscheinlich eine *Ferula*, nicht mit Sicherheit bestimmt ist, bildet bei der Behandlung mit Weingeist eine blassgelbe Auflösung, welche ein nach Knoblauch riechendes, bei 100° flüssiges Harz zurücklässt. Das von Johnston analysirte Harz war mit Wasser ausgekocht, nochmals in Weingeist gelöst und abgedampft worden.

Anhang zu den Harzen. — Das *Kautschuk* oder *Gummi elasticum* kommt in seinem Verhalten gegen die Lösungsmittel einigen der s. g. Hartharze am nächsten, und erinnert durch seine Zusammensetzung, an welcher der Sauerstoff keinen Antheil nimmt, an die ätherischen Oele. Es wird aus dem Milchsafte mehrerer Pflanzen, namentlich aber aus Siphonia elastica und Urceola elastica, gewonnen. Das gewöhnliche Kautschuk ist schon an der Luft eingetrocknet; es wird indessen auch der flüssige Milchsaft in verschlossenen Flaschen in den Handel gebracht. Letzterer ist blassgelb, dickflüssig, von fauligem Geruch, weil das in ihm enthaltene Pflanzeneiweiss in Gährung gerathen ist, und trocknet, in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, leicht ein. Das reine, eingetrocknete Kautschuk ist weiss, nur in dickeren Lagen gelblich, durchscheinend, geruch- und geschmacklos, elastisch, und auf frischen Schnittflächen stark klebend. Das gewöhnliche Kautschuk ist mehr oder weniger durch Russ, den es beim Eintrocknen am

Feuer aufnimmt, schwarz gefärbt, und kommt vor in runden Flaschen, da man den Saft auf thönerne Formen aufstreicht, am Feuer eintrocknet, und die Thon-Form darauf durch Einweichen in Wasser entfernt. Wasser und Weingeist lösen das Kautschuk weder in der Kälte, noch in der Wärme, und haben im letzten Fall nur ein Erweichen desselben zur Folge. Dagegen löst absoluter, weingeistfreier Äther es mit Hinterlassung von Russ und anderen fremden Beimengungen auf. Weingeist fällt die ätherische Lösung. Zu technischen Zwecken (z. B. zur Verfertigung wasserdichter Zeuge) löst man das Kautschuk in den empyreumatischen Oelen, welche man bei der Destillation von Steinkohlen- und Holztheer erhält. Den hartnäckig anhängenden Geruch dieser Oele entfernt man durch Anwendung von Wasserdampf. Auch Terpenthinöl und andere ätherische Oele lösen Kautschuk auf, hinterlassen es aber beim Verdunsten in einem Zustand, in welchem es lange klebrig bleibt. Der Einwirkung von Säuren und Alkalien widersteht es sehr; Chlorgas, Chlorwasserstoffgas, Ammoniakgas, schweflichtsaures Gas u. a. wirken nicht darauf ein, daher es zur Verfertigung von elastischen Verbindungsröhren bei Gasentwicklungs-Apparaten sehr geeignet ist; nur concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es an, jedoch ebenfalls nur langsam. Bei 120° schmilzt es, und bleibt dann nach dem Erkalten sehr lange schmierig. Nach Faraday enthält das Kautschuk in 100 Theilen: 87,2 Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff, womit die Formel C^8H^7 am nächsten übereinstimmen würde.

Vierte Gruppe.

Fettarten.

Achtes Kapitel.

Die vegetabilischen Fettarten oder die fetten Oele haben ihren Hauptsitz in den Samen, und zwar in den Samenlappen, nicht in der Plumula und Radicula; andere Pflanzentheile, z. B. die fleischige Substanz, welche den Kern der *Olive* umgiebt, und die Wurzel von *Cyperus esculentus*, enthalten nur ausnahmsweise so viel fettes Oel, dass sich dasselbe technisch gewinnen lässt. In letzterer Beziehung finden besonders die Samen der Cruciferen, Amentaceen, Drupaceen und Palmen am häufigsten Anwendung. Der Oelgehalt dieser letzteren schwankt zwischen 20 — 50 p. C. und ist nach dem Alter des Samens verschieden. Frische Samen enthalten im Allgemeinen am meisten Oel, aber das Oel ist schleimig, unklar und trübe, daher man zur technischen Darstellung einem Samen, der ein Alter von 2 — 6 Monaten erreicht hat, den Vorzug giebt.

Die Oelgewinnung im Grossen geschieht immer durch Auspressen, entweder bei der gewöhnlichen Temperatur, wenn das Oel bei dieser hinlänglich flüssig ist, oder sonst bei höherer, indem entweder der vorher zermahlene Same, oder die Platten, zwischen welchen der Same ausgepresst wird, erwärmt werden. Im Kleinen, namentlich bei Analysen, werden die fetten Oele gewöhnlich durch Äther, seltener durch Alkohol, ausgezogen, und das Lösungsmittel durch anhaltendes Erhitzen verflüchtigt.

Die frischen fetten Oele, namentlich die kalt ausgepressten, welche am reinsten sind, besitzen keinen,

oder doch nur einen sehr milden, schlüpfrigen Geschmack, und sind meistens farblos, oder schwach gelblich gefärbt. Der schwache Geruch, durch welchen die meisten fetten Oele ihre Abstammung verrathen, ist geringen flüchtigen Beimengungen zuzuschreiben, da sich kein fettes Oel, ohne eine Zersetzung zu erleiden, verflüchtigen lässt. Sie sind sämmtlich specifisch leichter, als Wasser, indem ihr spec. Gew. zwischen 0,918 und 0,936 schwankt. Nach dem Grade ihrer Schmelzbarkeit, welcher sehr verschieden ist, indem einige erst über 60° schmelzen, während andere noch bei — 20° flüssig bleiben, pflegt man trockne und flüssige Oele zu unterscheiden.

Die fetten Oele sind ganz unauflöslich in Wasser, und können aus diesem Grunde durch Schütteln mit Wasser von manchen fremden Stoffen befreit werden. Sie lösen sich schwach in kaltem, etwas mehr in heissem Alkohol. Die grosse Löslichkeit des Rizinus- und Rüböls in kaltem, absolutem Alkohol gehört zu den Ausnahmen. Das beste Lösungsmittel für die fetten Oele ist der Äther.

Bei höherer Temperatur lösen die fetten Oele Schwefel auf: so wird z. B. das Leinöl beim Kochen mit $\frac{1}{4}$ Schwefel rothbraun, dick und übelriechend, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Diese Lösung ist officinell unter dem Namen *Oleum lini sulphuratum, s. Balsamum sulphuris simplex.* — Kaltes Oel löst ferner im Durchschnitt $\frac{1}{36}$ Phosphor, warmes etwas mehr; so bereitet man das officinelle *Oleum phosphoratum* durch Erhitzen von 1 Theil Phosphor mit 40 Theilen Mandelöl. Diese Auflösung riecht nach Phosphor und leuchtet im Dunkeln; beide Eigenschaften verschwinden bei einem geringen Zusatz mancher ätherischen Oele.

Werden die Oele vor dem Zutritt des Sauerstoffs geschützt, so erhalten sie sich lange unverändert; im entgegengesetzten Fall absorbiren sie ihr mehrfaches Volumen Sauerstoffgas, und verwandeln sich in eine harzartige Masse. Man nennt diese Oele, wohin namentlich Leinöl, Nussöl, Mohnöl, Rizinusöl, Crotonöl u. a. m. gehören, *trocknende* Oele, und benutzt einige derselben zur Bereitung von Oelfarben und Firnissen. Andere Oele nehmen nur im unreinen Zustand Sauerstoff auf, und werden in Folge davon *ranzig*, d. h. sie erlangen einen üblen Geruch und kratzenden Geschmack, ohne indessen einzutrocknen. Zu diesen *nicht trocknenden* Oelen, welche im reinen Zustand durch Sauerstoff keine Veränderung erleiden, gehören besonders Olivenöl, Mandelöl und Rüböl. Nur diese letzteren können zum Einschmieren von Zapfenlagern u. dgl. benutzt werden.

Die nicht trocknenden Oele besitzen die Eigenschaft, beim Vermischen mit salpetrichter Salpetersäure ($= NO^3 + NO^5$; vergl. Th. I. S. 52) oder mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul nach einiger Zeit zu einer festen, gelblich weissen, Masse, *Elaidin*, zu erstarren.

Die unmittelbar aus den Samen durch Auspressen gewonnenen Oele sind in der Regel Gemenge aus mehreren, gewöhnlich aus zweien, Bestandtheilen, welche sich durch ihren Schmelzpunkt *), und ihr Verhalten gegen Alkohol und Äther von einander un-

*) Zur allgemeinen Bezeichnung des weniger schmelzbaren Bestandtheils der fetten Oele gebrauchte man früher den Ausdruck *Stearin*, während man den leichter schmelzbaren *Elain* oder *Olein* nannte. Diese Bezeichnungsweise ist dadurch ausser Gebrauch gekommen, dass man die angeführten Namen auf einzelne, bestimmte Fettarten übertragen hat

terscheiden, indem der leichter schmelzbare Bestandtheil verhältnissmässig leichter von Alkohol und Äther aufgelöst wird. Ehe man indessen von diesen Lösungsmitteln zur Trennung beider Bestandtheile Gebrauch macht, pflegt man das Gemenge einer Temperatur auszusetzen, bei welcher es erstarrt, und das erstarrte Oel zwischen Löschpapier auszupressen, wobei der flüssigere Bestandtheil zum grössten Theil aufgesogen wird. Den Rest entfernt man durch Auskochen des Rückstandes mit Alkohol u. s. w. Während man auf diesem Wege den festen Bestandtheil der fetten Oele rein darstellen kann, hält es andererseits sehr schwer, den flüssigen Bestandtheil im reinen Zustand zu isoliren, weil in diesem letzteren immer grössere oder geringere Mengen des festen Bestandtheils aufgelöst bleiben. Aus diesem Grunde ist die Elementarzusammensetzung der flüssigen Oele fast ganz unbekannt, während die nachfolgenden Formeln der festen Oele einen hinlänglichen Grad von Glaubwürdigkeit besitzen.

Name.	Formel.	Beobachter.
Stearin . . .	$C^{37}H^{37}O^{4}$	Liebig u. Pelouze.
Margarin . . .	$C^{35}H^{35}O^{4}$	
Palmitin . . .	$C^{33}H^{33}O^{4}$	Stenhouse.
?	$C^{31}H^{31}O^{4}$	
Myristin . . .	$C^{29}H^{29}O^{4}$	Playfair.
Cocin	$C^{27}H^{27}O^{4}$	
Laurostearin .	$C^{25}H^{25}O^{4}$	Marsson.

Die in der vorstehenden Tabelle befindlichen Formeln sind aus den Analysen der genannten Chemiker unter Zugrundlegung der Th. I. S. 15 und 16 angegebenen Mischungsgewichte des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs berechnet, und weichen da-

her von den Formeln, welche jene Chemiker selbst nach unrichtigen Mischungsgewichten berechnet haben, ab. Die Formeln des Margarins und Cocins, für welche keine Analysen vorliegen, beruhen auf einer sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, die sogleich weiter unten angegeben werden soll. Die Formel $C^{34}H^{34}O^4$ endlich ist nach dem von selbst in die Augen springenden Gesetz, welches sich in der Zusammensetzung der neutralen Fette ausspricht, interpolirt worden, so dass die dieser Formel entsprechende Fettart noch aufzufinden ist.

Stearin ist bisher nur in der Cacaobutter, von *Theobroma Cacao*, mit Sicherheit nachgewiesen, gehört aber wahrscheinlich zu den weiter verbreiteten Fetten des Pflanzenreichs, da es im Thierreich den vorwaltenden Bestandtheil aller s. g. Talgarten ausmacht. Man erhält dasselbe am leichtesten aus dem Hammelstalg, welches im Wasserbade geschmolzen und mit seinem 8—10fachen Volumen Äther übergossen wird. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei von Krystallen, welche ausgepresst, und mit kaltem Äther gewaschen werden. Die Krystalle treten in Form von weissen, perlmutterglänzenden Blättchen auf, welche weich, aber nicht fettig anzufühlen sind, und etwas über 60° schmelzen. Das Stearin löst sich in 6 — 7 Theilen kochendem absolutem Alkohol, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig in weissen Flocken wieder ab; es löst sich in sehr grosser Menge in kochendem Äther, während kalter Äther nur eine sehr geringe Menge aufnimmt.

Margarin findet sich sowohl in thierischen, als auch in vegetabilischen Fetten, namentlich im Menschenfett und Olivenöl in Begleitung von Olein, und

hat sich von diesem letzteren bisher nicht vollständig trennen lassen. Es stimmt in den meisten Eigenschaften mit dem Stearin überein, unterscheidet sich aber von demselben durch einen niedrigeren Schmelzpunkt und grössere Auflöslichkeit in Äther und Alkohol.

Olein scheint den flüssigen Bestandtheil der meisten thierischen und vegetabilischen Fette auszumachen, und ist daher stets von anderen Fettarten begleitet, die ihm bisher nicht vollständig entzogen werden konnten. Das Olein wird durch Auspressen der in der Kälte erstarrten Fette, wobei es gemengt mit mehr oder weniger festem Oel abfliesst, gewonnen. Da die Eigenschaften des Oleins durch diesen Rückhalt an anderen Fetten modificirt werden, so lässt sich nichts weiter angeben, als dass das Olein eine farblose Flüssigkeit bildet, welche erst bei sehr hohen Kältegraden erstarrt, und sich ausserdem von den vorhergehenden Fettarten durch eine weit grössere Löslichkeit in Alkohol unterscheidet.

Palmitin bildet den festen Bestandtheil des Palmöls, welches nach Einigen von *Cocos butyracea*, nach Anderen von *Avoira Elais* abstammt. Man gewinnt das Palmitin aus dem rohen Palmöl durch starkes Auspressen zwischen Leinwand, um das flüssige Fett abzuscheiden, mehrfaches Auskochen des Rückstandes mit Weingeist, worin das Palmitin fast unauflöslich ist, Auflösen in heissem Äther und Filtriren, wobei mechanische Verunreinigungen abgeschieden werden. Beim Erkalten der ätherischen Lösung setzt sich das Palmitin in kleinen farblosen Krystallen ab, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt werden müssen. Das Palmitin schmilzt bei 48° und erstarrt beim Erkalten zu einer halbdurchsichtigen, wachsähnlichen, aber leicht zu Pulver zerreib-

lichen Masse. Sowohl in seinen äusseren Eigenschaften, als auch in seinem Verhalten zu den Lösungsmitteln kommt das Palmitin dem Stearin sehr nahe.

Myristin macht den festen Bestandtheil der Muskatbutter, von *Myristica moschata*, aus, und bleibt zurück, wenn das rohe Oel mit Weingeist digerirt wird. Durch wiederholtes Auflösen in kochendem Äther, Filtriren und Auspressen wird das Myristin gereinigt. Es krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Schuppen und Nadeln, welche bei 31° schmelzen. Alkohol löst selbst in der Wärme wenig davon auf; heisser Äther nimmt das Myristin in sehr reichlicher Menge auf, lässt aber beim Erkalten den grössten Theil in Krystallen anschiessen.

Cocin bildet den festen Bestandtheil der Cocosnussbutter, von *Cocos nucifera*, welche bei 20° schmilzt, und sich von anderen festen Oelen durch ihre leichte Löslichkeit in Äther unterscheidet.

Laurostearin findet sich in den Lorbeeren von *Laurus nobilis*, aus welchen es sich durch kochenden Weingeist ausziehen lässt. Aus der erkalteten Lösung setzt sich das Laurostearin nach 24 Stunden in Form eines weissgelben, käseartigen Niederschlags ab, der mit kaltem Weingeist gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Das so bereitete Laurostearin enthält noch einen harzartigen Körper beigemengt, der am besten dadurch entfernt wird, dass man das Laurostearin durch Auspressen zwischen Fliesspapier vom anhängenden Weingeist befreit, und alsdann im Wasserbade schmelzt, wobei das Harz sich in grünlich bräunlichen Flocken ausscheidet, welche abfiltrirt werden können, wenn man sich eines mit heissem Wasser angefüllten Doppeltrichters bedient. Das Laurostearin bildet aus Al-

kohol krystallisirt, einen blendend weissen, lockeren Körper, der aus kleinen, sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln besteht. Es ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in starkem kochendem ziemlich leicht löslich, noch löslicher in Äther. Es schmilzt bei 45° und erstarrt beim Erkalten zu einer dem Stearin ähnlichen, durchaus nicht krystallinischen Masse, die spröde und zerreiblich ist.

Die vegetabilischen und die meisten thierischen Fettarten zerfallen, wenn sie mit einer angemessenen Menge Kali- oder Natronlauge längere Zeit im Sieden erhalten werden, einerseits in eine süss schmeckende, in Wasser lösliche Substanz, welche bei Anwendung aller Fettarten dieselbe Beschaffenheit hat, und *Oelzucker* oder *Glycerin* genannt wird, und andererseits in Körper von saurer Beschaffenheit, *Fettsäuren*, die mit dem Alkali in Verbindung treten, und unter dem Namen der *Seifen* bekannt sind. Derselbe Vorgang findet Statt, wenn die Fette mit den basischen Oxydationsstufen einiger schweren Metalle, namentlich mit Bleioxyd, erhitzt werden, wo alsdann die Verbindung der Fettsäure mit dem Bleioxyd *Pflaster* genannt wird. Diese letztere Verbindung ist in Wasser unauflöslich, während die Seifen mit Wasser eine schleimige Auflösung bilden, aus welcher sie jedoch durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden werden können. Die Fettsäuren lassen sich aus den in Wasser gelösten Seifen durch stärkere Säuren abscheiden. Diejenigen, welche in Wasser unauflöslich sind, lassen sich durch Auflösen in heissem Alkohol, bei dessen Erkalten sie heraus krystallisiren, reinigen.

Vergleicht man das Gewicht eines der Verseifung unterworfenen Fettes mit dem Gewicht des abgeschiedenen Glycerins und der Fettsäure, so zeigen letztere

eine Gewichtszunahme, welche davon herrührt, dass beide Produkte der Verseifung Hydratwasser aufnehmen.

Die Fettsäuren, welche bei der Verseifung verschiedener Fettarten gewonnen werden, besitzen nicht bloss von einander abweichende Eigenschaften, sondern auch eine verschiedene Zusammensetzung. Die letztere zeigt indessen in ihrer Verschiedenheit wiederum eine grosse Gesetzmässigkeit, wie aus folgender, von Dumas *) aufgestellten Tabelle erhellt.

Name.	Formel.	Beobachter.
Stearinsäure . .	$C^{34}H^{34}O^4$	Redtenbacher.
Margarinsäure .	$C^{32}H^{32}O^4$	Varrentrapp.
Palmitinsäure . .	$C^{30}H^{30}O^4$	Stenhouse u. Fremy.
?	$C^{28}H^{28}O^4$	
Myristinsäure . .	$C^{26}H^{26}O^4$	Playfair.
Cocinsäure . . .	$C^{24}H^{24}O^4$	Bromeis.
Laurostearinsäure	$C^{22}H^{22}O^4$	Marsson.
Caprinsäure . .	$C^{20}H^{20}O^4$	Lerch.
?	$C^{18}H^{18}O^4$	
Caprylsäure . .	$C^{16}H^{16}O^4$	Lerch.
?	$C^{14}H^{14}O^4$	
Capronsäure . .	$C^{12}H^{12}O^4$	Lerch.
Phocensäure . .	$C^{10}H^{10}O^4$	Dumas.
Buttersäure . .	$C^8H^8O^4$	Pelouze u. Gélis.

*) Compt. rend. XV. 935. — Die von Dumas mitgetheilte Tabelle bedurfte indessen insofern einer Berichtigung, als mehrere Formeln derselben noch nach dem alten, unrichtigen Mischungsgewicht des Kohlenstoffs berechnet waren. Eine solche Berichtigung ist bei den sechs ersten Säuren vorgenommen, und dadurch besonders der Vortheil erreicht worden, dass auch die Stearinsäure, deren frühere Formel ($= C^{68}H^{66}O^5 + 2HO = C^{68}H^{68}O^7$) nicht mit der gesetzmässigen Zusammensetzung der übrigen Fettsäuren harmonirte, ebenfalls diesem Gesetz unterworfen ist.

Die Formeln in der vorstehenden Tabelle bezeichnen die Zusammensetzung der *Hydrate* der Fettsäuren; zieht man überall *ein* Atom Wasser ab, so erhält man die Zusammensetzung der wasserfreien Säuren. So ist z. B. die Formel der Stearinsäure $C^{34}H^{34}O^4$ mit dem Ausdruck $C^{34}H^{33}O^3+HO$ zu vertauschen.

Vergleicht man die S. 90 angeführten Formeln der neutralen Fette mit denen der Fettsäuren, so erhellt, dass sich beide Reihen unter der gemeinschaftlichen Formel $C^xH^yO^4$ zusammenfassen lassen, in welcher x bei den neutralen Fetten eine ungerade, bei den Fettsäuren dagegen eine gerade Zahl bezeichnet.

Da die neutralen Fette bei der oben angeführten Behandlung mit Alkalien in Glycerin und Fettsäuren zerfallen, so kann man die neutralen Fette als Verbindungen von wasserfreien Fettsäuren mit wasserfreiem Glycerin, also z. B. das Stearin als stearinsaures Glycerin betrachten. Zieht man daher die Formel der wasserfreien Fettsäuren von der Formel des entsprechenden neutralen Fettes ab, so erhält man die Formel des wasserfreien Glycerins; z. B.

Stearin		Stearinsäure		Glycerin
$C^{37}H^{37}O^4$	—	$C^{34}H^{33}O^3$	=	C^3H^4O
Palmitin		Palmitinsäure		
$C^{33}H^{33}O^4$	—	$C^{30}H^{29}O^3$	=	C^3H^4O
Myristin		Myristinsäure		
$C^{29}H^{29}O^4$	—	$C^{26}H^{25}O^3$	=	C^3H^4O

Es leuchtet daher von selbst ein, dass in solchen Fällen, wo die Zusammensetzung eines neutralen Fettes unbekannt ist, die Formel desselben berechnet werden kann, wenn man zu der Formel der wasserfreien, aus dem Fette darstellbaren Fettsäure die Formel des

wasserfreien Glycerins addirt. Auf diese Weise sind die oben S. 90 aufgestellten Formeln des Margarins und Cocins berechnet worden.

Unter der Voraussetzung, dass das Glycerin und die Fettsäuren schon vor der Verseifung in den neutralen Fetten enthalten, also keine Produkte, sondern Edukte sind, würden die neutralen Fette als Salze, in welchen das Glycerin die Basis ausmacht, zu betrachten sein. Der einzige Umstand, welcher dieser Betrachtungsweise ungünstig ist, besteht darin, dass sich die ursprünglichen Fette nicht wieder durch Vereinigung der Fettsäuren mit dem Glycerin regeneriren lassen.

Stearinsäure oder *Talgsäure* = $C^{34}H^{33}O^3+HO$, krystallisirt aus der heissen weingeistigen Lösung in perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei 70° schmelzen, und beim Erkalten zu einer krystallinisch-blättrigen Masse erstarren. Leicht löslich in Äther. Die geschmolzene Säure, so wie ihre weingeistige Lösung röthen Lackmus. Sie lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen. — Unter den stearinsauren Salzen sind nur diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, in Wasser löslich. Die neutralen stearinsauren Alkalien lösen sich in 10 bis 20 Theilen heissem Wasser ohne Veränderung, zersetzen sich aber durch Zusatz von vielem Wasser in freies Alkali und saures stearinsaures Salz.

Margarinsäure = $C^{32}H^{31}O^3+HO$, ist der vorhergehenden Säure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt bei 60°. und lässt sich unzersetzt verflüchtigen. — Die margarinsauren Salze sind ebenfalls den stearinsauren sehr ähnlich; die neutralen margarinsauren Alkalien erleiden durch Wasser eine analoge Zersetzung.

Palmitinsäure = $C^{30}H^{29}O^3+HO$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die nicht allein im äussern Ansehn, sondern auch im Schmelzpunkt mit der Margarinsäure übereinkommen.

Myristinsäure = $C^{26}H^{25}O^3+HO$, krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Blättchen, welche bei 48° schmelzen, und zu einer krystallinischen Masse erstarren. Sie lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen. — Die myristinsauren Alkalien sind durch Leichtlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet, und ihre wässrige Lösung wird durch Zusatz von vielem Wasser nicht getrübt.

Cocinsäure = $C^{24}H^{23}O^3+HO$, wird durch Verseifen der Cocosnussbutter erhalten, und lässt sich durch Auflösen in heissem Alkohol krystallisirt darstellen. Sie schmilzt bei 35°, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer blendend weissen, durchaus nicht krystallinischen, harten, spröden, an den Rändern halbdurchscheinenden Masse. Sie scheint sich ohne Zersetzung verflüchtigen zu lassen.

Laurostearinsäure = $C^{22}H^{21}O^3+HO$, lässt sich weder aus ihrer alkoholischen, noch aus ihrer ätherischen Lösung krystallisirt erhalten. Sie schmilzt bei 42 — 43°, und gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, festen, krystallinischen Masse.

Die übrigen in der Tabelle aufgeführten Fettsäuren, welche aus thierischen Fetten gewonnen werden, sind in der Thierchemie abzuhandeln. Es sollen hier nur noch zwei Säuren angeführt werden, deren Darstellung im reinen Zustand mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Die für diese Säuren aufgefundenen Formeln haben daher nur angenäherte Gültigkeit.

Oelsäure = $C^{45}H^{41}O^5+HO$? nach Varrentrapp, bildet in Verbindung mit Glycerin, als Olein, den vor-

waltenden flüssigen Bestandtheil der nicht trocknenden Oele, und findet sich ebenfalls in geringerer Menge in den festen vegetabilischen und thierischen Fetten. Aus dem Mandelöl, welches vorzugsweise aus Olein und einer geringen Menge Margarin besteht, lässt sich die Oelsäure auf folgendem Wege darstellen. Das Mandelöl wird mit Kalilauge verseift, und der erhaltene Seifenleim mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das ausgeschiedene Gemenge von Margarinsäure wird darauf mehrere Stunden lang mit seinem halben Gewicht feingeriebenem Bleioxyd im Wasserbade erhitzt, und das Gemenge der beiden Bleisalze nach Gusserow's Methode mit seinem doppelten Volumen Äther übergossen, und einige Zeit in der Kälte stehen gelassen, damit sich das saure ölsaure Bleioxyd im Äther löse. Die ätherische Lösung wird mit so viel verdünnter Salzsäure, als zur vollständigen Verwandlung des Bleioxyds in Chlorblei erforderlich ist, stark geschüttelt, worauf sich in der Ruhe eine vollkommen von Bleioxyd freie, ätherische Lösung von Oelsäure auf der Oberfläche absondert, die durch Abdampfen vom Äther befreit werden kann. — Die Oelsäure bildet eine farblose oder schwach gelbliche ölartige Flüssigkeit von scharfem Geschmack und saurer Reaction; sie gesteht einige Grade unter Null zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, ist unlöslich in Wasser, dagegen in jedem Verhältniss mit Alkohol und Äther mischbar. Bei der Destillation wird sie zersetzt, und liefert neben anderen Produkten *Fettsäure*, Ac. sebacicum = $C^{10}H^8O^3$ nach Redtenbacher, eine in weissen, perlmutterglänzenden, schmalen Blättern krystallisirende Substanz, welche bei 137° schmilzt, und sich bei höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigt, und dabei den Geruch von verdampfendem Fette verbreitet. Sie löst sich wenig in

kaltem, leicht in heissem Wasser, so wie in Alkohol und Äther. — Die ölsauren Salze, namentlich die ölsauren Alkalien, unterscheiden sich von den Salzen der früher abgehandelten fetten Säuren durch ihre weiche, schmierige Beschaffenheit.

Leinölsaure = $C^{46}H^{38}O^5+HO$ nach Sacc, findet sich im Leinöl, und vielleicht auch in anderen trocknenden Oelen. Die Darstellung aus dem Leinöl geschieht auf folgende Weise. Bei der Behandlung von Leinöl mit Wasser und Bleioxyd bei gelinder Wärme erhält man ein hellgraues, schmieriges Bleisalz und eine grosse Menge Glycerin. Schüttelt man das Bleisalz mit Äther, so löst sich das leinölsaure Bleioxyd auf, während unreines margarinsaures Bleioxyd zurückbleibt. Die ätherische Lösung des leinölsauren Bleioxyds verharzt sich unter Sauerstoffabsorption sehr leicht. Das Bleisalz wird am besten durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die abgeschiedene Säure in Äther gelöst, und letzterer so schnell, wie möglich, durch Abdampfen entfernt. Die zurückbleibende Leinölsäure bildet alsdann eine sehr flüssige, hellgelbe, geruchlose Flüssigkeit. — Die leinölsauren Alkalien absorbiren begierig Sauerstoff aus der Luft, und werden dabei gelb und trocken. —

Das *Glycerin* oder der *Oelzucker* = C^3H^4O+Aq, welcher bei der Verseifung aller neutralen Fette in der Mutterlauge zurückbleibt, kann dadurch erhalten werden, dass man die Mutterlauge genau mit Schwefelsäure neutralisirt, abdampft und mit Alkohol versetzt, welcher das Glycerin auflöst, das schwefelsaure Alkali aber zurücklässt. Der Alkohol wird vom Glycerin durch Abdampfen entfernt. Besser noch gewinnt man das Glycerin durch Digestion von Olivenöl mit Bleioxyd und wenig Wasser, indem das Bleioxyd mit den Fettsäuren unauflösliche Verbindungen

bildet, das Glycerin aber im Wasser gelöst bleibt. Das Glycerin nimmt bei dieser Operation etwas Bleioxyd auf, das durch Schwefelwasserstoff entfernt werden kann. Es bildet einen farblosen oder schwach gelblichen, geruchlosen, süss schmeckenden Syrup, welcher sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss mischen lässt, aber in Äther unauflöslich ist. In der Hitze wird es unter Bildung von Akrolein zersetzt. Im vollkommen entwässerten Zustand entspricht das Glycerinhydrat wahrscheinlich der Formel C^3H^4O+HO, und schliesst sich dadurch den weiter unten abzuhandelnden Alkohol-Arten an, deren allgemeine Formel $= C^xH^{x+1}O+HO$ ist.

Anhang zu den Fetten. — Eine den Fetten sehr nahe stehende, aber bei der Verseifung kein Glycerin gebende Substanz ist das *Wachs*. Mit mehreren der abgehandelten Fette (Stearin, Margarin, Olein) kommt das Wachs darin überein, dass es theils vegetabilischen, theils animalischen Ursprungs ist, indem es einerseits in manchen Pflanzentheilen, namentlich im Blüthenstaube, in der Schaale vieler Früchte, in den Blättern u. s. w., vorkommt, und andererseits durch den Lebensprocess der Bienen aus zuckerhaltigen Substanzen gebildet wird, da zuerst Huber *) die später von mehreren Anderen bestätigte Thatsache beobachtet hat, dass Bienen, welche nur mit Zucker gefüttert wurden, fortfuhren, Wachszellen zu bauen. — Das durch Umschmelzen mit Wasser gereinigte Wachs besteht aus zwei Bestandtheilen, von welchen der eine, das *Cerin*, in kochendem Alkohol leicht, der andere, das *Myricin*, schwer löslich ist. Beide besitzen nach Lewy dieselbe Zusammensetzung

*) Gehlen's neues Journ. der Chem. III. 49.

$= C^{68}H^{68}O^4$. Das Cerin löst sich in 16 Theilen kochendem Alkohol, und in 24 Theilen kaltem Äther; es schmilzt bei 62°. Das Myricin löst sich in 200 Theilen kochendem Alkohol, und in 100 Theilen kaltem Äther; es schmilzt bei 65°, und lässt sich in der Hitze grösstentheils unzersetzt verflüchtigen. Die relativen Mengen von Cerin und Myricin, welche im Wachs enthalten sind, wechseln sehr, so dass vielleicht einer dieser beiden Bestandtheile mitunter ganz fehlt. Daraus erklären sich zum Theil die abweichenden Resultate, welche andere Chemiker bei der Untersuchung des Wachses erhalten haben. So hält z. B. Hess *) das Wachs im Wesentlichen für eine einfache Substanz von der Zusammensetzung $C^{20}H^{20}O$, welche aber bisweilen theilweise durch Sauerstoffaufnahme in *Cerainsäure* $= C^{20}H^{20}O^3$ übergegangen sei. Das Wachs ist nach Lewy in kochender, concentrirter Kalilauge vollkommen verseifbar; allein die dabei gebildeten Fettsäuren sind nicht genauer untersucht worden. — Ausser dem Bienenwachs kommen noch andere Wachsarten im Pflanzenreich vor, deren Zusammensetzung vom Bienenwachs abweicht **).

*) Pogg. Ann. XLIII. 382.

**) Vergl. Lewy: Compt. rend. XX. 75. — Sthamer: Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIII. 335.

Abtheilung II.

Bestandtheile, welche besonderen Pflanzen oder Pflanzenfamilien eigenthümlich sind.

Abgesehen von einigen Pflanzensäuren, welche nach der Häufigkeit ihres Auftretens zu der vorigen Abtheilung gestellt werden müssten, aber wegen ihrer Übereinstimmung mit den übrigen Säuren von beschränktem Vorkommen nicht von diesen getrennt werden durften: finden sich die hier abzuhandelnden Substanzen meistens nur in geringer Menge und dazu in vereinzelten Pflanzen-Arten oder Familien, so dass man dieselben auch Nebenbestandtheile der Pflanzenwelt nennen könnte. Da diese Stoffe theils einen sauren, theils einen basischen, theils endlich einen indifferenten Charakter besitzen, so lässt sich im Allgemeinen nichts weiter von denselben aussagen, als dass die meisten durch ihre Fähigkeit zu krystallisiren ausgezeichnet sind.

Neuntes Kapitel.

Pflanzensäuren.

Die natürlich gebildeten Pflanzensäuren finden sich in den Säften aller Pflanzentheile, theils frei, theils an organische oder anorganische Basen (besonders an Kali und Kalk) gebunden. Im isolirten Zustand trifft man sie besonders in den saftreichen Früchten,

so wie die Gruppe der Gerbsäuren in den Rinden der meisten Bäume. Zu den allgemeiner verbreiteten Säuren gehören: Kleesäure, Weinsäure, Äpfelsäure, so wie die Eichengerbsäure.

Obgleich die Darstellung der Pflanzensäuren in den einzelnen Fällen mannigfaltigen Modifikationen unterworfen ist, so lässt sich doch ein allgemeiner anwendbares Verfahren angeben, welches häufig bei Pflanzen-Analysen Anwendung findet. Es beruht dasselbe auf dem Umstand, dass die meisten Pflanzensäuren mit Bleioxyd eine unauflösliche Verbindung eingehen. Versetzt man daher den Saft oder wässrigen Auszug einer Pflanze, welche eine organische Säure enthält, mit neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen Niederschlag, welcher die Säure verbunden mit Bleioxyd enthält. Aus diesem, durch Auswaschen mit Wasser gereinigten Niederschlage lässt sich die Säure entweder durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelsäure abscheiden, indem sich im ersten Fall unlösliches Schwefelblei, im zweiten unlösliches schwefelsaures Bleioxyd bildet, von welchem die wässrige Lösung der Säure abfiltrirt, und durch Abdampfen zur Krystallisation befördert werden kann. Bei der Darstellung im Grossen wendet man gewöhnlich anstatt des essigsauren Bleioxyds Kalksalze an, da auch die Verbindungen der Pflanzensäuren mit Kalk in der Regel unauflöslich sind. In diesem Falle wird das ausgewaschene Kalksalz mit Schwefelsäure zerlegt, die Lösung der Säure vom gebildeten schwefelsauren Kalk abfiltrirt u. s. w.

Die vegetabilischen Säuren kommen in allen wesentlichen Punkten mit den anorganischen überein. Sie verbinden sich mit den Basen in mehreren Verhältnissen, indem sie mit denselben theils neutrale,

theils saure und basische Salze bilden. Die sauren Salze sind meistens so zusammengesetzt, dass 1 At. der Basis mit 2 At. der Säure und 1 At. Wasser verbunden ist, wie dies in der Regel auch in der anorganischen Chemie der Fall ist. Die meisten Pflanzensäuren besitzen einen mehr oder weniger sauren Geschmack und färben Lackmus roth; nur die Gruppe der Gerbsäuren, welche überhaupt in mehrfacher Beziehung von den übrigen Säuren abweichen, schmecken nicht sauer, sondern adstringirend. Im isolirten Zustand enthalten die meisten Pflanzensäuren *ein* At. Wasser. Sie sind ferner fast durchgängig krystallisirbar, und im reinen Zustand farblos. Bei höherer Temperatur verhalten sie sich verschieden, indem sich einige unzersetzt verflüchtigen lassen, während die Mehrzahl bei der Destillation eigenthümliche Zersetzungsprodukte liefert, von denen später die Rede sein wird.

Das gewöhnliche Lösungsmittel für die Pflanzensäuren ist das Wasser; einige lösen sich leichter im Weingeist, z. B. die Benzoesäure und die Bernsteinsäure.

Es ist schon oben angeführt worden, dass die meisten Pflanzensäuren mit Bleioxyd und Kalk unlösliche Salze bilden. Zu den Basen, welche gewöhnlich mit den Pflanzensäuren unlösliche Verbindungen eingehen, gehören ebenfalls Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul; auch die übrigen schweren Metalloxyde bilden in der Regel mit den Pflanzensäuren mehr oder minder schwer lösliche Salze.

Die in der Natur vorkommenden Pflanzensäuren enthalten keinen Stickstoff. Die übrigen Verhältnisse ihrer Zusammensetzung sind aus nachfolgender Tabelle ersichtlich, in welcher die wichtigsten Pflanzensäuren enthalten sind.

Name.	Formel.	Beobachter.
Kleesäure . . .	C^2O^3+3HO	Dulong.
Weinsäure . . .	$C^4H^2O^5+HO$	Berzelius.
Traubensäure . .	$C^4H^2O^5+2HO$	Ders.
Äpfelsäure . . .	$C^4H^2O^4+HO$	Liebig.
Citronensäure . .	$C^4H^2O^4+HO$	Berzelius.
Bernsteinsäure .	$C^4H^2O^3+HO$	d'Arcet.
Benzoesäure . .	$C^{14}H^5O^3+HO$	Liebig u. Wöhler.
Zimmtsäure . .	$C^{18}H^7O^3+HO$	Dumas.
Chinasäure . . .	$C^7H^5O^5+HO$	Woskresensky.
Mekonsäure . .	$C^7H^1O^6+HO$	Liebig.
Gerbsäure . . .	$C^9H^3O^5+HO$	Pelouze.
Gallussäure . .	$C^7H^3O^5+HO$	Ders.
Catechugerbsäure	$C^9H^3O^3+HO$	Ders.
Catechusäure . .	$C^7H^3O^3+HO$	Delffs.

Es ist bemerkenswerth, dass die Atomenmenge des Sauerstoffs in sämmtlichen hier aufgezählten Säuren die Daltonsche Gränze nicht überschreitet, und in den meisten Fällen, eben wie bei den anorganischen Säuren, durch die Faktoren 3 oder 5 ausgedrückt wird. Ferner ist die Anzahl der Kohlenstoffatome fast in allen Fällen doppelt so gross, als die Zahl der Wasserstoffatome; nur die Chinasäure macht in dieser Beziehung eine Ausnahme.

Liebig *) hat vor einiger Zeit die alte Ansicht Davy's über die Constitution der Säuren (vgl. Th. I. S. 80 und 81) wieder aufgenommen, und derselben namentlich für die organischen Säuren Eingang zu verschaffen gesucht, so dass seiner Ansicht nach alle organischen Säuren als Wasserstoffsäuren zu betrachten sind, welche in Berührung mit Metalloxyden so

*) Ann. d. Pharm. XXVI. 113.

viel Wasserstoff an den Sauerstoff des Metalloxyds abtreten, als zur Bildung von Wasser erforderlich ist, während das Metall an die Stelle des abgeschiedenen Wasserstoffs tritt. Dieser Ansicht gemäss wäre z. B. die Weinsäure nicht $C^4H^2O^5+HO$, sondern $C^4H^2O^6+H$, und die Bildung der weinsauren Salze entspräche nicht der Gleichung: MO und $C^4H^2O^5+HO = MO+C^4H^2O^5$ und HO, sondern der Gleichung MO und $C^4H^2O^6+H = C^4H^2O^6+M$ und HO. — Das Hauptmotiv, welches Liebig zur Wiederaufnahme dieser Hypothese veranlasst hat, ist das Bestreben, die s. g. Haloidsalze mit den Amphidsalzen unter ein und denselben Gesichtspunkt zu bringen *). Da nun in der anorganischen Chemie (vgl. Th. I. Kap. XX.) gezeigt worden ist, dass die s. g. Haloidsalze gar keine Salze sind, weil sie eben so, wie die Oxyde und Sulphide, theils mit basischen, theils mit sauren Eigenschaften begabt sind, und daher eine Zusammenstellung dieser binären Verbindungen mit den Salzen durchaus unzulässig ist: so fällt damit die Hauptstütze der Hypothese, nach welcher die Säuren als Wasserstoff-Verbindungen zu betrachten sind, weg.

Kleesäure oder *Oxalsäure*, Ac. oxalicum, gehört zu den im Pflanzenreich häufiger vorkommenden Säuren. Sie findet sich als saures Kalisalz in mehreren Arten von *Oxalis* und *Rumex*, namentlich in *Oxalis acetosella* und *Rumex acetosa*; ferner in Verbindung

*) Liebig (a. a. O. S. 172) gesteht selbst ein, dass seine Hypothese „verkehrt und widersinnig“ erscheine, findet aber in ihr eine tiefe Bedeutung, „insofern sie alle chemischen Verbindungen [?] überhaupt in eine harmonische Beziehung mit einander bringt, insofern sie die Schranke niederreisst, welche von uns zwischen den Verbindungen der Sauerstoff- und Haloid-Salze gezogen worden ist.“

mit Kalk in mehreren Wurzeln, z. B. in *Radix Rhei*, Rinden, z. B. *Cortex Simarubae*, und in vielen auf Kalkfelsen wachsenden Lichenen, welche bisweilen zur Hälfte aus kleesaurem Kalk bestehen. Man kann die Kleesäure dadurch darstellen, dass man das kleesaure Kali mit essigsaurem Bleioxyd niederschlägt, und das kleesaure Bleioxyd nach den oben angegebenen Methoden zerlegt. Die Kleesäure krystallisirt in farblosen, durchscheinenden bis durchsichtigen, glänzenden Prismen, welche zum klinorhombischen System gehören. Die scharfen Seitenkanten sind in der Regel abgestumpft, so dass unregelmässig sechsseitige Säulen entstehen. Die Krystalle sind luftbeständig, oder verwittern doch nur oberflächlich beim längeren Liegen an sehr trockener Luft, indem sie nach der Formel C^2O^3+3HO zusammengesetzt sind, und schon unterhalb 100° zwei Atome Wasser verlieren. Etwas über 100° schmilzt sie, und bei noch höherer Temperatur zerfällt sie ohne Hinterlassung eines Rückstandes fast vollständig in Wasserdampf, Kohlensäure und Kohlenoxydgas ($C^2O^3+HO=HO, CO^2$ und CO), während sich ein kleiner Theil unzersetzt sublimirt. Sie löst sich in 10 Th. kaltem Wasser, noch leichter in verdünntem Weingeist, nicht aber in absolutem Alkohol und Äther. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt sich die Kleesäure ohne alle Schwärzung und unter starkem Aufschäumen in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, wodurch die Kleesäure von anderen Säuren unterschieden werden kann. Die Kleesäure steht, als eine in der Mitte zwischen dem Kohlenoxydgas und der Kohlensäure liegende Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, auf der Gränze zwischen den organischen und anorganischen Säuren, und tritt häufig als Zersetzungsprodukt anderer organischer Substanzen auf. — Die kleesauren Salze

sind mit Ausnahme derer, die ein Alkali zur Basis haben, in Wasser unauflöslich; die meisten lösen sich indessen in freien Säuren, namentlich in Salpetersäure. — *Kleesaures Kali* = $KO+C^2O^3+HO$, krystallisirt in geraden rhombischen Säulen; löslich in 3 Th. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — *Saures kleesaures Kali* = $KO+2C^2O^3+2HO$, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen; löslich in 40 Th. kaltem und 6 Th. heissem Wasser, unauflöslich in Weingeist. — *Kleesaures Ammoniak* = $H^4NO+C^2O^3+HO$, krystallisirt in langen, durchsichtigen, glänzenden Prismen, die zum rhombischen System gehören, und in 28 Th. kaltem Wasser löslich sind. Wird häufig als Reagens auf Kalk benutzt.

Weinsäure oder *Weinsteinsäure*, Ac. tartaricum, findet sich aufgelöst im Safte von manchen sauren Früchten und andern Pflanzentheilen, besonders aber in den Weintrauben als saures Kalisalz (zum Theil auch an Kalk gebunden), und scheidet sich in dem Maasse ab, in welchem der Most während der Gährung reicher an Weingeist wird. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten sauren weinsauren Kali wird die Säure zuerst an Kalk übertragen, und das Kalksalz darauf durch Schwefelsäure zersetzt. Die Weinsäure krystallisirt in schiefen rhomboidischen Säulen, welche meistens zu drusenförmigen Krystallrinden vereinigt sind. Die Krystalle sind ziemlich luftbeständig, indem sie nur aus sehr feuchter Luft Wasser anziehen. Bei ungefähr 120° schmilzt die Weinsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne Wasser abzugeben; zwischen 150 und 200° längere Zeit erhitzt, verwandelt sie sich unter Verlust von 1 At. Wasser in wasserfreie Weinsäure, eine weissliche, feste, amorphe Masse, welche in Alkohol und Äther unauflöslich ist, und erst längere Zeit mit kaltem

Wasser in Berührung bleiben muss, ehe sie sich wieder in Weinsäurehydrat verwandelt und als solches auflöst. Kochendes Wasser löst die wasserfreie Weinsäure schneller auf *). Die krystallisirte Weinsäure löst sich in ihrem gleichen Gewicht kaltem Wasser, ebenfalls ziemlich leicht in wasserhaltigem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Äther. Wird eine wässrige Lösung von Weinsäure mit Kalkwasser neutralisirt, so bildet sich ein krystallinisch pulveriger Niederschlag von weinsaurem Kalk, welcher von Salmiak leicht aufgelöst wird. Dies Verhalten unterscheidet die Weinsäure von der Traubensäure, Äpfelsäure und Citronensäure. — Unter den weinsauren Salzen sind die weinsauren Alkalien in Wasser löslich; die übrigen sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Salpetersäure und Salzsäure. — *Weinsaures Kali* = $KO+C^4H^2O^5$, bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Weingeist löslich ist. — *Saures weinsaures Kali*, der sogenannte *Weinstein*, = $KO+2C^4H^2O^5+HO$, krystallisirt in kleinen, glänzenden, schiefen rhomboidischen Säulen, die meistens zu Drusen vereinigt sind, und sich in 200 Th. kaltem und 18 Th. kochendem Wasser lösen. — *Weinsaures Kali-Natron* = $KO+C^4H^2O^5+NaO+C^4H^2O^5+8HO$, krystallisirt in grossen, durchsichtigen, luftbeständigen Säulen, die zum rhombischen System gehören, und meistens nur zur Hälfte ausgebildet sind. Löslich in 2—3 Th. kaltem Wasser. — *Weinsaures Antimonoxyd-Kali*, der s. g. *Brechweinstein*, Tartarus stibiatus = $KO+C^4H^2O^5,+SbO^3+3C^4H^2O^5,+KO+SbO^3+4HO$, wird durch Digestion von saurem weinsaurem Kali

*) Über das weitere Verhalten der Weinsäure in der Wärme vgl. Fremy in den Ann. d. Pharm XXIX. 142.

mit Antimonoxyd dargestellt, und krystallisirt in durchsichtigen Tetraedern oder regelmässigen Oktaedern, welche in 14 — 15 Theilen kaltem Wasser löslich sind. — Der sogenannte *Tartarus boraxatus*, welcher durch Vermischen von 1 Theil Borax mit 3 Theilen Weinstein dargestellt wird, entspricht der Formel $3(KO+C^4H^2O^5)+NaO+BO^3,+BO^3+3C^4H^2O^5+Aq$, und bildet eine gummiartige, zerfliessliche Masse.

Traubensäure oder *Paraweinsäure*, Ac. uvicum, tritt als Begleiter der Weinsäure in einigen Traubenarten auf, und setzt sich in Verbindung mit Kalk aus dem gährenden Traubensaft ab. Sie lässt sich durch Schwefelsäure aus dem Kalksalz abscheiden, und krystallisirt leicht in grossen, durchsichtigen, luftbeständigen Prismen, welche zum schiefen rhomboidischen System gehören. Die wasserfreie Traubensäure ist mit der wasserfreien Weinsäure isomer *), im krystallisirten Zustand enthält sie, zum Unterschiede von dieser letzteren, 2 At. Wasser, von welchen sie das eine bei langsamer Erhitzung bis zu 150° verliert. Einige Grade über 200° geht sie unter Verlust des zweiten At. Wassers in den wasserfreien Zustand über, in welchem sie eine weisse unkrystallisirbare Masse bildet. Bei höherer Temperatur wird sie zersetzt. Die krystallisirte Säure löst sich in 6 Th. kaltem Wasser, schwieriger in verdünntem Weingeist, fast nicht in absolutem Alkohol und Äther. Wird die wässrige Lösung der Säure mit Kalkwasser neutralisirt, so bildet sich ein krystallinisch pulveriger Niederschlag von traubensaurem Kalk, welcher in Sal-

*) Dies Faktum ist insofern von besonderem historischen Interesse, als Berzelius, der sich gleichzeitig mit Gay-Lussac von der gleichen Zusammensetzung der Wein- und Traubensäure überzeugte, dadurch zuerst veranlasst wurde, den Begriff der Isomerie aufzustellen.

miak unlöslich ist. Durch dies Verhalten unterscheidet sich die Traubensäure von der Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure. — Die traubensauren Salze *) verhalten sich sehr ähnlich, wie die weinsauren, besitzen aber eine geringere Neigung zur Krystallisation. Das *traubensaure Natron* = $NaO+C^4H^2O^5$ krystallisirt ziemlich leicht in geraden rhombischen Prismen.

Äpfelsäure, Ac. malicum, kommt sehr häufig, und zwar gewöhnlich in Begleitung von Wein- und Citronensäure, im Pflanzenreich vor. Sie findet sich in fast allen sauren Fruchtsäften, lässt sich aber am leichtesten aus den Vogelbeeren darstellen. Der geklärte Saft der nicht ganz reifen Beeren wird mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen. Der anfangs käsige Niederschlag nimmt nach einiger Zeit zum grössten Theil eine krystallinische Beschaffenheit an, welche gestattet, das krystallinische äpfelsaure Bleioxyd von beigemengten schleimigen Flocken durch Schlemmen zu trennen. Die durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalz abgeschiedene Äpfelsäure ist noch nicht ganz rein; sie wird daher mit Baryt neutralisirt, der dabei entstehende Niederschlag (von weinsaurem und citronensaurem Baryt) abfiltrirt, und die Lösung des äpfelsauren Baryts durch Abdampfen zur Krystallisation befördert. Endlich wird der äpfelsaure Baryt wieder in Wasser gelöst, und genau durch Schwefelsäure zersetzt. Die so gewonnene Lösung von reiner Äpfelsäure krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten unter der Evaporations-Glocke sehr schwierig in feinen, zu rundlichen Gruppen vereinigten Prismen, die im höchsten Grade zerfliesslich sind,

*) Über die traubensauren Salze vgl. Fresenius in den Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI. 1.

und sich daher sehr leicht in Wasser lösen. Weingeist und Äther nehmen ebenfalls beträchtliche Mengen auf. Die Äpfelsäure schmilzt bei 83°; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt. Wenn eine wässrige Lösung von Äpfelsäure mit Kalkwasser neutralisirt wird, entsteht weder in der Kälte, noch beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden ein Niederschlag, weil der äpfelsaure Kalk viel löslicher ist, als die freie Basis. Dies Verhalten dient zur Unterscheidung der Äpfelsäure von den beiden vorhergehenden Säuren und von der Citronensäure. — Unter den neutralen äpfelsauren Salzen sind nicht allein diejenigen, welche ein Alkali des ersten oder zweiten Ranges zur Basis haben, sondern auch die meisten, welche ein schweres Metalloxyd enthalten, in Wasser löslich. Die sauren äpfelsauren Alkalien krystallisiren leichter, als die neutralen Salze, welche zum Theil ganz unkrystallisirbar sind. Das *äpfelsaure Bleioxyd* ist in kaltem Wasser fast unauflöslich; mit der Temperatur des Wassers nimmt seine Löslichkeit zu; allein schon unter 100° schmilzt es zu einer harzähnlichen Masse, die sich auf dem Boden des Gefässes ansammelt, und daher dem Wasser wenig Berührungspunkte darbietet. Der aufgelöste Theil krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Schuppen und Nadeln. — Das *äpfelsaure Silberoxyd* $= AgO + C^4H^2O^4$, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich ist.

Citronensäure, Ac. citricum, gehört ebenfalls zu den weit verbreiteten Pflanzensäuren; sie findet sich gemeinschaftlich mit Wein- und Äpfelsäure in vielen saftreichen Beeren, am reichlichsten aber in den Citronen. Der geklärte Saft dieser letzteren wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt, der Absatz von citro-

nensaurem Kalk mit *heissem* Wasser gewaschen, weil das Salz leichter in kaltem, als in heissem Wasser löslich ist, und der citronensaure Kalk durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der wässrigen Lösung schiessen, je nachdem die Lösung bei 100° gesättigt war, oder sich in einem verdünnteren Zustand befand, Krystalle von verschiedener Form und verschiedenem Wassergehalt an. Beim freiwilligen Verdunsten der kalt gesättigten Auflösungen bilden sich glänzende, durchsichtige Prismen, welche zum rhombischen System gehören, und deren Zusammensetzung durch die Formel $C^4H^2O^4+1\frac{1}{3}HO$ ausgedrückt wird. Diese Krystalle, welche gewöhnlich im Handel vorkommen, und auf welche daher auch die unten angegebenen Löslichkeitsverhältnisse zu beziehen sind, verwittern bei 100° unter Verlust von so viel Wasser, dass der Rückstand nach der Formel $C^4H^2O^4+\frac{2}{3}HO$ zusammengesetzt ist. Diejenigen Krystalle dagegen, welche beim Erkalten der in der Siedhitze gesättigten Auflösung der Citronensäure anschiessen, entsprechen der Formel $C^4H^2O^4+HO$, und zeigen das Eigenthümliche, dass sie bei 100° kein Wasser abgeben, während man doch erwarten sollte, dass dieselben bei der angegebenen Temperatur unter Verlust von $\frac{1}{3}$ At. Wasser in $C^4H^2O^4+\frac{2}{3}HO$ übergehen würden. Zur Erklärung dieser anomalen Verhältnisse nimmt Dumas *) an, dass die Citronensäure in zwei polymerischen Modifikationen vorkomme, von welchen die eine durch ein anderthalbmal so grosses Mischungsgewicht von der anderen verschieden sei. Hiernach würden die beiden zuerst genannten Sauren die Formeln

$$C^6H^3O^6+2HO = 1\frac{1}{2}(C^4H^2O^4+1\frac{1}{3}HO) \text{ und}$$
$$C^6H^3O^6+HO = 1\frac{1}{2}(C^4H^2O^4+\frac{2}{3}HO)$$

*) Handb der angewandten Chem. Bd. V. §. 3106.

erhalten, während mit der Formel der zuletzt genannten Säure keine Veränderung vorzunehmen sein würde. Die krystallisirte Citronensäure löst sich in ihrem gleichen Gewicht kaltem Wasser, und ebenfalls ziemlich reichlich in Weingeist und Äther. Sättigt man eine wässrige Lösung von Citronensäure mit Kalkwasser, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag; wird die Flüssigkeit aber bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich citronensaurer Kalk = $CaO+C^4H^2O^4+HO$ in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers ab. Dies Verhalten ist für die Citronensäure charakteristisch. — Die citronensauren Salze *) zeigen in ihren Sättigungsverhältnissen eben so ungewöhnliche Erscheinungen, wie die angeführten Verbindungen der Citronensäure mit Wasser. Die citronensauren Alkalien sind sämmtlich leicht löslich, selbst dann, wenn sie überschüssige Säure enthalten; die übrigen Salze sind unlöslich, oder schwer löslich, werden aber theils von überschüssiger Citronensäure, theils von anderen Säuren leicht aufgenommen. — *Citronensaures Kali* = $KO+C^4H^2O^4$? durch freiwilliges Verdunsten einer mit kohlensaurem Kali neutralisirten Auflösung von Citronensäure erhalten, krystallisirt in sternförmig gruppirten, durchsichtigen Nadeln, welche leicht an der Luft zerfliessen, und in absolutem Alkohol unlöslich sind. Das Salz schmeckt alkalisch. — *Saures citronensaures Kali* **) =

*) Über die citronensauren Salze vgl. Heldt in den Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. 157. — Bei dieser sehr ausführlichen Arbeit ist zu bedauern, dass der Verf. die leichte Zersetzbarkeit der Citronensäure bei höheren Wärmegraden zu wenig vor Augen gehabt hat, indem zur Bestimmung des Wassergehalts der citronensauren Salze fast in allen Fällen eine Erhitzung bis auf 200° angewandt worden ist.

**) Die von Heldt aufgestellte Formel ist mit der Darstellung dieses Salzes unvereinbar.

$KO+2C^4H^2O^4+HO$? welches entsteht, wenn eine Auflösung des vorhergehenden Salzes mit genau so viel Citronensäure versetzt wird, als bereits darin enthalten ist, krystallisirt in grossen, durchsichtigen, unter einander verwachsenen Krystallen, welche luftbeständig und etwas löslich in Weingeist sind. Das Salz schmeckt angenehm sauer.

Bernsteinsäure, Ac. succinicum, findet sich in den Harzen mehrerer Coniferen, besonders aber im Bernstein, welcher offenbar ebenfalls von vorweltlichen Pflanzen dieser Familie abstammt, da er zwischen den Schuppen fossiler Fichtenzapfen eingeschlossen, oder selbst solche Zapfen einschliessend gefunden worden ist. Jedoch beschränkt sich das Vorkommen der Bernsteinsäure nicht auf diese Pflanzen-Familie, da Zwenger diese Säure auch in der Artemisia Absynthium nachgewiesen hat. Künstlich entsteht die Bernsteinsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf mehrere Fettarten. Da die Bernsteinsäure flüchtig ist, lässt sie sich durch trockne Destillation aus dem Bernstein darstellen. Bei dieser Operation werden gleichzeitig empyreumatische Stoffe gebildet, die der rohen Bernsteinsäure anhängen, aber dadurch entfernt werden können, dass man die rohe Säure in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, welche die empyreumatischen Stoffe zerstört, ohne auf die Bernsteinsäure einzuwirken. Dass diese letztere nicht etwa erst bei der trocknen Destillation des Bernsteins erzeugt wird, sondern schon fertig gebildet in diesem fossilen Harz enthalten ist, geht daraus hervor, dass einerseits Gehlen dem Bernsteinpulver durch blosses Kochen mit Wasser einen Theil der Säure entzogen hat, und dass andererseits nach Funke der Rückstand, welchen man nach der Behandlung des Bernsteins mit Weingeist erhält, bei der Destil-

lation nur eine Spur von Bernsteinsäure liefert, während die Tinctur reich an dieser Säure ist. — Die krystallisirte Bernsteinsaure bildet theils feine, seidenglänzende Nadeln, theils durchscheinende, schwach glänzende, schiefe rectanguläre Prismen. Bei 140° geht sie unter Verlust ihres halben Wassergehalts in $2C^4H^2O^3+HO$ über, und sublimirt gleichzeitig, ohne zu schmelzen, in weissen, seidenglänzenden Nadeln; bei mehrmaligem raschem Sublimiren für sich, oder mit Phosphorsaure, verwandelt sie sich unter Verlust ihres ganzen Wassergehalts in eine weisse, krystallinische Masse, welche bei 145° schmilzt, bei 250° siedet, und das verlorene Wasser nur sehr langsam wieder aus der Luft anzieht *). Die gewöhnliche krystallisirte Bernsteinsäure löst sich in 5 Th. kaltem und 3 Th. kochendem Wasser; die sublimirte und wasserfreie Säure sind weniger leicht in Wasser löslich. Alkohol löst die gewöhnliche Säure, namentlich in der Hitze, ziemlich reichlich, jedoch weniger, als die wasserfreie Bernsteinsäure. — Die bernsteinsauren Salze **) mit alkalischer oder alkalischerdiger Basis sind in Wasser löslich und erzeugen mit neutralem Eisenchlorid einen hellbraunen, voluminösen Niederschlag, welcher von Salzsäure leicht aufgenommen wird; mit Kupferoxydsalzen eine pulverig krystallinische, grünlichblaue Fällung, welche auf Zusatz von Essigsäure verschwindet. Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen krystallinisch pulverigen Niederschlag, welcher im Überschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Durch die erste Reaction

*) Über das Verhalten der Bernsteinsäure bei höherer Temperatur vgl. d'Arcet in Pogg. Ann XXXVI. 81.

**) Über die bernsteinsauren Salze vgl. Döpping in den Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. 253.

unterscheidet sich die Bernsteinsäure von allen vorhergehenden Säuren, durch die zweite und dritte von der Benzoe- und Zimmtsäure. — *Bernsteinsaures Natron* = $NaO+C^4H^2O^3+6HO$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhomboidischen Säulen, welche ihr Krystallwasser nicht leicht an der Luft verlieren. — *Bernsteinsaures Ammoniak* verliert im neutralen Zustand sowohl in fester Form, als auch beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung fortwährend Ammoniak, und verwandelt sich in ein saures Salz von der Zusammensetzung $H^4NO+2C^4H^2O^3+HO$, welches leicht in durchsichtigen sechsseitigen Prismen, die zum schiefen rhomboidischen System gehören, krystallisirt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, reagirt sauer, und erhält sich an der Luft unverändert.

Benzoesäure, Ac. benzoicum, findet sich in mehreren harzigen Produkten des Pflanzenreichs, am reichlichsten aber im Benzoeharz, aus welchem sie sich entweder unmittelbar durch Sublimation, oder dadurch darstellen lässt, dass man das gepulverte Harz mit Kalkmilch behandelt, den gelösten benzoesauren Kalk abfiltrirt und durch Salzsäure zersetzt, wobei sich die in kaltem Wasser schwer lösliche Benzoesäure gemeinschaftlich mit etwas Harz abscheidet, welche dann durch Sublimation gereinigt werden kann. — Künstlich lässt sich die Benzoesäure durch Behandlung mehrerer ätherischen Oele und einiger anderen Körper mit Salpetersäure erzeugen. Bittermandelöl ($= C^{14}H^6O^2$) verwandelt sich, wenn es längere Zeit der Atmosphäre ausgesetzt wird, unter Sauerstoffabsorption in Benzoesäurehydrat: aus $C^{14}H^6O^2$ und $2O$ wird $C^{14}H^5O^3+HO$. Da nun die Formeln des Bittermandelöls und der wasserfreien Benzoesäure in einer sehr einfachen Beziehung zu einander stehen,

indem 1 At. Wasserstoff in dem ersteren durch 1 At. Sauerstoff in der letzteren ersetzt ist, so nehmen Liebig und Wöhler *) an, dass beide Körper Verbindungen ein und desselben Radikals, *Benzoyl* = $C^{14}H^5O^2$, seien, und nennen demgemäss das Bittermandelöl *Benzoylwasserstoff* = $C^{14}H^5O^2+H$ und die Benzoesäure *Benzoylsäure* = $C^{14}H^5O^2+O$. Zur weiteren Unterstützung der Annahme dieses Radikals haben die genannten Chemiker nachgewiesen, dass das dritte Atom Sauerstoff in der Benzoesäure auch durch andere Zünder ersetzt werden kann, dass also auch ein *Benzoylchlorid* = $C^{14}H^5O^2+Cl$ u. s. w. sich darstellen lässt. — Die sublimirte Benzoesäure krystallisirt in glänzenden, durchscheinenden, plattgedrückten und etwas biegsamen Blättchen und Nadeln. Sie schmilzt bei 120°, siedet bei 239°, verflüchtigt sich aber schon vorher langsam, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, und ohne ihr Hydratwasser zu verlieren. Im ganz reinen Zustand ist sie geruchlos, gewöhnlich aber riecht sie schwach nach Benzoeharz, welches von etwas anhängendem Empyreuma herrührt. Ihr Dampf riecht unangenehm und reizt stark zum Husten. Sie löst sich in 200 Th. kaltem und 25 Th. kochendem Wasser, viel leichter in Alkohol und Äther. — Die benzoesauren Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, und werden durch neutrales Eisenchlorid voluminös und röthlichweiss, durch schwefelsaures Kupferoxyd in grossen graublauen Flocken gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen weissen, im Überschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag. — Das neutrale *benzoesaure Ammoniak* = $H^4NO+C^{14}H^5O^3$, welches in glänzenden Nadeln krystallisirt, geht beim Verdampfen seiner

*) Pogg. Ann XXVI. 325 u. 465

Lösung in saures Salz über. — *Benzoesaurer Kalk* = $CaO+C^{14}H^5O^3+HO$, krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln, und löst sich in 20 Th. kaltem und viel weniger heissem Wasser.

Zimmtsaure, Ac. cinnamomicum, findet sich in mehreren Balsamen, namentlich im Perubalsam und Storax, und bildet sich leicht durch Oxydation des Zimmtöls. Wird Perubalsam mit seinem anderthalbfachen Volumen Ätzkalilauge von 1,3 spec. Gew. gemengt und gelinde erwärmt, so trennt sich das Gemisch in zwei Flüssigkeiten: in gelbliches *Perubalsamöl*, welches oben aufschwimmt, und in eine dunkelbraune, wässrige, alles Kali enthaltende Flüssigkeit. Durch Destillation kann das erstere rein erhalten werden. Die weingeistige Lösung dieses Oels erstarrt beim Vermischen mit einer weingeistigen Lösung von Ätzkali zu einer glimmerartigen Masse von zimmtsaurem Kali, aus welchem die Zimmtsäure durch Salzsäure abgeschieden werden kann. — Die Zimmtsäure krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, welche zum schiefen rhomboidischen System zu gehören scheinen, bisweilen auch in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Sie schmilzt bei 127°, siedet bei 290°, verflüchtigt sich aber schon früher, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die Dämpfe der sich verflüchtigenden Säure reizen weniger stark zum Husten, als die der Benzoesäure. Die Löslichkeit der Zimmtsäure in Wasser, sowohl in heissem, wie in kaltem, ist geringer, als die der Benzoesäure; in Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. — Die zimmtsauren Salze sind den benzoesauren sehr ähnlich. Die löslichen zimmtsauren Salze werden durch neutrales Eisenchlorid in dichten citronengelben, durch schwefelsaures Kupferoxyd in bläulich weissen, im Überschuss des Fällungsmittels wenig löslichen, und durch salpetersaures Quecksilber-

oxyd in weissen, voluminösen Flocken gefällt, welche letzteren sich im Überschuss des Fallungsmittels langsam lösen, wenn Wasser hinzugesetzt wird. Diese Reactionen unterscheiden die Zimmtsäure nicht allein von der sehr ähnlichen Benzoesäure, sondern auch von allen übrigen Säuren. — Das neutrale *zimmtsaure Ammoniak* = $H^4NO+C^{18}H^7O^3$ zeigt dieselbe Neigung, wie die Ammoniaksalze der beiden vorhergehenden Säuren, in saures Salz überzugehen. — *Zimmtsaures Kali* = $KO+C^{18}H^7O^3+HO$ krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in Prismen, welche luftbeständig sind, und erst bei 120° ihren Wassergehalt verlieren. Auf Zusatz von Säure bildet sich ein in Wasser schwerer lösliches saures Salz.

Chinasäure, Ac. cinchonicum, ist bisher nur in den Chinarinden aufgefunden. Die Vermuthung von Berzelius, dass diese Säure auch im Splinte der Tannen vorkomme, ist kürzlich von Wöhler widerlegt worden. Bei der Darstellung der Alkaloide der Chinarinde, von welchen weiter unten die Rede sein wird, erhält man chinasauren Kalk als Nebenprodukt, welcher durch Auskochen mit Weingeist, Digestion mit Knochenkohle und Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Der chinasaure Kalk wird mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure, welche zuvor mit Wasser verdünnt worden ist, zersetzt, die Lösung vom gebildeten schwefelsauren Kalk abfiltrirt, und mit Weingeist versetzt, um den Rest des schwefelsauren Kalks zu entfernen. Aus der abgedampften Flüssigkeit krystallisirt die Chinasäure nach und nach in farblosen, luftbeständigen, schiefen rhomboidischen Prismen, welche meistens zu Krystallrinden vereinigt sind. — Die Chinasäure schmilzt bei 155° und erstarrt dann beim Erkalten zu einer farblosen, durchsichtigen, amorphen Masse; bei 280° fängt sie an,

sich zu bräunen und zu zersetzen. Sie löst sich langsam in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser, ziemlich reichlich in wässrigem Äther, wenig in absolutem Alkohol, und fast gar nicht in Äther. Die wässrige Lösung der Chinasäure wird weder durch Erd-, noch durch Metallsalze gefällt. Man entdeckt die Chinasäure am besten, wenn man dieselbe mit 4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt worden ist, gemengt der Destillation unterwirft, und die in der Vorlage verdichtete Flüssigkeit mit Eisenchlorid versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich alsdann vorübergehend braunroth, und setzt sehr bald grüne, metallglänzende Nadeln ab *). Zu diesem Versuch können anstatt der isolirten Chinasäure auch chinasaure Salze, selbst im unreinen Zustand, angewendet werden. — Die chinasauren Salze sind ohne Ausnahme im Wasser löslich. — *Chinasaurer Kalk* = $CaO+2C^7H^5O^5+11HO$, krystallisirt in breiten, luftbeständigen, rhombischen Blättchen, welche meistens krustenartig vereinigt sind, und sich in 9 Th. kaltem Wasser, noch leichter in heissem Wasser lösen.

Mekonsäure, Ac. meconicum, findet sich in den meisten Opiumsorten, und wird nur ausnahmsweise durch Schwefelsäure ersetzt. Versetzt man den kalt bereiteten wässrigen Auszug des Opiums mit Chlorcalcium, so scheidet sich entweder sogleich, oder nachdem die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt worden ist, mekonsaurer Kalk ab. Das etwas bräunlich gefärbte Salz wird mit Wasser bis auf 90° erwärmt, und mit so viel Salzsäure versetzt, dass der mekonsaure Kalk, indem er sich in Chlorcalcium und

*) Vgl. Wöhler in den Ann d. Chem. u. Pharm. XLV. 354. und LI. 152.

ein saures mekonsaures Salz zerlegt, sich auflöst. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit schiesst beim Erkalten doppelt mekonsaurer Kalk an. Die wiederum in Wasser von 90° gelösten Krystalle werden darauf vollständig mittelst überschüssiger Salzsäure zerlegt, worauf die Mekonsäure sich beim Erkalten der Flüssigkeit in weissen, glänzenden, glimmerartigen Schuppen, die zum rhombischen System zu gehören scheinen, absetzt. Das Filtriren ist bei der Darstellung der Mekonsäure möglichst zu vermeiden, weil diese Säure grosse Neigung hat, Spuren von Eisenoxyd, welche fast in jedem Filtrirpapier enthalten sind, aufzunehmen, und sich dadurch mehr oder weniger röthlich zu färben. Auch darf die Flüssigkeit, aus welcher die Mekonsäure durch Salzsäure abgeschieden wird, nicht über 90° erwärmt werden, weil die Mekonsäure sich bei höherer Temperatur unter Verlust von Kohlensäure in *Komensäure* = C^6HO^4, welche in glänzenden, plattgedrückten, meistens an dem einen Ende spitz zulaufenden Blättchen krystallisirt, umwandelt. — Die Mekonsäure löst sich schwer in kaltem Wasser, aber schon in 4 Th. kochendem, ebenfalls in Alkohol und Äther. Ihre wässrige Lösung, so wie die ihrer Salze wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt, ohne dass eine Trübung entsteht. Diese Reaction unterscheidet die Mekonsäure von den meisten übrigen Säuren. — Die mekonsauren Salze sind grösstentheils wenig oder gar nicht in Wasser und Weingeist löslich; selbst die mekonsauren Alkalien sind schwer löslich. —

Die nachfolgenden Säuren bilden eine besondere Gruppe. Sie unterscheiden sich von den vorhergehenden Säuren besonders durch den Umstand, dass ihre Salze im feuchten, oder noch mehr im aufgelösten

Zustand sich sehr leicht an der Luft zersetzen. Charakteristisch ist ferner ihr Verhalten gegen saures chromsaures Kali und Eisenoxydsalze: ersteres erzeugt nämlich in den wässrigen Lösungen dieser Säuren gelbbraune, flockige Niederschläge; letztere bewirken eine dunkelblaue oder grünliche Färbung, theils mit, theils ohne Fällung.

Gerbsäure oder *Eichengerbsäure* (früher *Gerbstoff* genannt), Ac. tannicum s. quercitannicum, findet sich namentlich in der Rinde und anderen Theilen der Eiche, am reinsten und bis zu 40 p. C. in den Galläpfeln, und wahrscheinlich in vielen anderen Pflanzen von adstringirendem Geschmack. Am leichtesten erhält man diese Säure aus den Galläpfeln nach folgendem, von Pelouze angegebenen Verfahren. Grobes Galläpfel-Pulver wird in einem Verdrängungsapparat mit wasserhaltigem Äther übergossen, und die durchgesunkene Flüssigkeit in einer Flasche aufgefangen. Die Flüssigkeit sondert sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die untere, wässrige und schwach gelbliche Schicht die Gerbsäure enthält. Letztere wird von der ätherischen Lösung, welche andere Bestandtheile der Galläpfel, namentlich etwas Gallussäure enthält, getrennt, einigemal mit frischem Äther geschüttelt, und endlich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Die Gerbsäure bleibt dann in Form einer nicht krystallinischen, schwammigen, glänzenden, weisslichen oder schwach grüngelblichen Masse zurück, die in Wasser und Weingeist, aber kaum in Äther löslich ist. Die wässrige Auflösung reagirt stark sauer und schmeckt adstringirend; sie wird durch Leimauflösung in dichten grauweissen Flocken gefällt, und unterscheidet sich dadurch von der Gallussäure, mit welcher sie in ihrem Verhalten zu neutralen Eisenoxydsalzen übereinkommt, indem

beide mit diesen Salzen schwarzblaue Niederschläge erzeugen, die zur Unterscheidung von anderen Säuren dienen. Saures chromsaures Kali erzeugt einen starken, flockigen, braungelben Niederschlag, welcher sich langsam in verdünnter Salzsäure löst. — Den gerbsauren Salzen geht die Fähigkeit zu krystallisiren ab, indem einerseits die löslichen gerbsauren Alkalien und alkalischen Erden sich sehr schnell, namentlich bei überschüssiger Basis, unter dem Zutritt der Luft zersetzen, und andererseits die schweren Metalloxyde mit der Gerbsäure unlösliche Verbindungen, die zum Theil durch charakteristische Färbungen ausgezeichnet sind, eingehen.

Gallussäure, Ac. gallicum, tritt häufig in geringer Menge als Begleiter der Gerbsäure auf, und scheint in diesem Fall durch eine weiter unten anzugebende Zersetzung aus der Gerbsäure entstanden zu sein; doch wird auch angegeben, dass sie fertig gebildet in mehreren Pflanzen vorkomme, z. B. in dem Mangosamen, welcher gegen 10 p. C. Gallussäure enthalten soll. Ungeachtet die Galläpfel jedenfalls nur eine sehr geringe Menge von dieser Säure enthalten, so gewähren dieselben doch bei der nachfolgenden Behandlung eine sehr reichliche Ausbeute, indem die in den Galläpfeln enthaltene Gerbsäure unter dem Einfluss der Atmosphäre in Gallussäure übergeht, denn

Gerbsäure — Gallussäure

$$C^9H^3O^5, + 4O = C^7H^3O^5, + 2CO^2$$

Diese Umwandlung gelingt am leichtesten, wenn die gepulverten Galläpfel mit Wasser angefeuchtet und in einer dünnen Schicht ausgebreitet mehrere Wochen (am besten in der Sommerwärme) sich selbst überlassen werden, indem man dafür Sorge trägt, das

verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wird die stark aufgequollene und mit Schimmel bedeckte Masse mit Wasser ausgekocht, und heiss filtrirt, worauf die Flüssigkeit beim Erkalten die Gallussäure absetzt. Durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle erhält man die Säure rein. — Die reine Gallussäure krystallisirt in weissen, lockeren, unter sich verfilzten, feinen Nadeln, welche bei 120° unter Verlust von 1 At. Wasser in wasserfreie Gallussäure $= C^7H^3O^5$ übergehen, und erst bei 210° schmelzen und dann zugleich zersetzt werden. Die krystallisirte Säure löst sich in 100 Th. kaltem und 3 Th. kochendem Wasser, ferner in 4 Th. Weingeist, aber nur unbedeutend in Äther. Die wässrige Lösung wird durch Leimauflösung nicht gefällt, erzeugt aber mit neutralen Eisenoxydsalzen eine schwarzblaue Trübung, und mit saurem chromsaurem Kali anfänglich eine braune Färbung, bald darauf einen braunen flockigen Niederschlag, welcher von Salzsäure langsam aufgenommen wird. — Die gallussauren Salze *) stimmen hinsichtlich ihrer Löslichkeits-Verhältnisse, ihrer geringen Neigung zu krystallisiren, und ihrer leichten Zersetzbarkeit sehr nahe mit den gerbsauren Salzen überein.

Catechugerbsäure, Ac. mimotannicum, bildet den wesentlichen Bestandtheil des Catechu, eines adstringirenden Extracts, welches aus Ostindien in den Handel gebracht wird, und von *Acacia Catechu* herstammen soll. Aus derjenigen Sorte, welche unter dem Namen Catechu bengalense vorkommt, und sich durch ein mattes, erdiges Ansehen, und durch eine

*) Über die gallussauren Salze vgl. Büchner in den Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII. 187.

Bruchfläche, welche abwechselnd hellere und dunklere Schichten zeigt, von anderen Sorten unterscheidet, lässt sich die Catechugerbsäure auf ähnliche Weise, wie die Eichengerbsäure aus den Galläpfeln darstellen. (Vgl. oben S. 124.) Der durchgelaufene, wasserhaltige Äther trennt sich indessen nicht in zwei Schichten, und giebt beim Abdampfen unter der Luftpumpe anfangs einen dicken gelben Syrup, welcher sich nach einiger Zeit stark aufbläht, und endlich zu einer blasigen, spröden, gelblichen, glänzenden, vollkommen unkrystallinischen Masse eintrocknet. — Die Catechugerbsäure zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, und ist daher viel löslicher in Wasser, als die Eichengerbsäure. Mit dieser letzteren hat sie die Eigenschaft, Leimauflösung zu fällen, gemein, unterscheidet sich aber dadurch, dass sie die neutralen Eisenoxydsalze graugrün und Brechweinsteinlösung gar nicht fällt. — Die catechusauren Salze verhalten sich ähnlich wie die eichengerbsauren.

Catechusäure oder *Catechin*, Ac. catechicum, steht in demselben Verhältniss zur Catechugerbsäure, wie die Gallussäure zur Eichengerbsäure, und tritt daher als Begleiter der vorhergehenden Säure im Catechu auf. Diejenige Sorte von Catechu, welche im Handel unter dem Namen Gutta Gambir in würfelförmigen Stücken von mattem erdigen Bruch vorkommt, besteht fast ganz aus Catechusäure. Setzt man eine wässrige Lösung von Catechugerbsäure in einer flachen Schale der Luft aus, so scheidet sich in kurzer Zeit Catechusäure aus, und zwar entweder in Form einer voluminösen, krystallinisch-faserigen, seidenglänzenden Masse, oder in kleinen, zu rundlichen Gruppen vereinigten, feinen, nadelförmigen Krystallen, deren Bildung grösstentheils von der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeht, indem die Krystallgruppen so lange

an dieser letzteren hängen bleiben, bis sie sich hinlänglich vergrössert haben, um auf den Boden der Schale herabzufallen. Die Bildung der Catechusäure aus der Catechugerbsäure durch den Sauerstoff der Atmosphäre erhellt aus folgender Gleichung:

Catechugerbs. Catechusäure

$$\overbrace{C^9H^3O^3}, + 4O = \overbrace{C^7H^3O^3}, + 2CO^2.$$

Die Catechusäure erfordert über 1000 Theile kaltes Wasser, um aufgelöst zu werden; mit der Temperatur des Wassers nimmt ihre Löslichkeit sehr rasch zu, so dass 3 — 4 Th. siedendes Wasser ausreichend sind. Sie löst sich leicht in kaltem Weingeist, aber nur in 120 Th. kaltem Äther. Die wässrige Lösung reagirt nur dann sauer, wenn sie bei höherer Temperatur gesättigt ist, fällt Leimauflösung nicht, färbt neutrale Eisenoxydsalze intensiv grün, und erzeugt mit saurem chromsaurem Kali anfangs eine gelbliche Flüssigkeit, bald darauf einen starken gelbbraunen Niederschlag, welcher in Salzsäure unlöslich ist. — Die catechusauren Alkalien *) stimmen hinsichtlich ihrer Unkrystallisirbarkeit und grossen Neigung, sich zu zersetzen, mit den gallussauren Alkalien überein.

Zehntes Kapitel.

Pflanzenbasen oder Alkaloide.

Das Vorkommen der Alkaloide erstreckt sich besonders auf solche Pflanzen oder Pflanzenfamilien, welche eine ausgezeichnete Wirkung auf den thierischen Organismus ausüben, und die Alkaloide machen

*) Vergl. Wackenroder in den Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII. 312. — Svanberg in Pogg. Ann. XXXIX. 165.

in der Regel die wirksamen Bestandtheile dieser Pflanzen aus. Sie finden sich theils im isolirten Zustand, besonders dann, wenn sie schwache basische Eigenschaften besitzen, theils und gewöhnlicher aber in Verbindung mit Säuren.

Die Darstellung der Alkaloide ist in den einzelnen Fällen sehr verschieden, weil dabei nicht allein die Löslichkeits-Verhältnisse der Alkaloide oder ihrer Salze, sondern auch die der übrigen organischen Stoffe, welche das Alkaloid in den betreffenden Pflanzentheilen begleiten, zu berücksichtigen sind. Zunächst sind hier zwei Hauptfälle zu unterscheiden, je nachdem das Alkaloid von flüchtiger oder nicht flüchtiger Natur ist. Der letztere Fall ist der gewöhnlichere, und soll daher zuerst erörtert werden.

Die erste Aufgabe besteht darin, das Alkaloid in aufgelöster Form aus dem betreffenden Pflanzentheil auszuziehen. Die Wahl des Lösungsmittels hängt von der Form ab, in welcher das Alkaloid in der Pflanze enthalten ist. Befindet es sich im isolirten Zustand, oder ist es verbunden mit einer Säure, mit welcher es ein in Wasser unauflösliches Salz bildet, so wendet man in der Regel sehr verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure an; ist dagegen das in der Pflanze enthaltene Alkaloidsalz in Wasser löslich, so pflegt man dem blossen Wasser vor allen übrigen Lösungsmitteln den Vorzug zu ertheilen, weil namentlich bei Anwendung von Weingeist neben dem Alkaloid auch harzige oder fette Bestandtheile gelöst werden, die dann später die Darstellung des reinen Alkaloids erschweren. Hat man sich auf diese Weise eine Auflösung des Alkaloids verschafft, so kann letzteres, weil alle nicht flüchtigen Alkaloide mehr oder weniger schwer löslich in Wasser sind, durch eine

stärkere Basis (Kali, Natron, Ammoniak, Kalk) gefällt, und mit Wasser ausgewaschen werden, um auf diese Weise die in Wasser löslichen Stoffe, welche gleichzeitig mit dem Alkaloid ausgezogen waren, zu entfernen. Das ausgewaschene und zwischen Fliesspapier ausgepresste Alkaloid wird alsdann entweder in Weingeist, oder einer verdünnten Säure gelöst, um, nöthigenfalls nach vorgängiger Entfärbung durch Knochenkohle, durch den Krystallisationsprocess gereinigt zu werden.

Bei der Darstellung der flüchtigen Alkaloide (Coniin und Nikotin) verfährt man auf folgende Weise. Das Alkaloid wird zuerst durch Destillation mit einer sehr verdünnten Ätzkalilösung aus dem betreffenden Pflanzentheil abgeschieden, wobei indessen ein Theil desselben durch die Einwirkung des Alkalis unter Ammoniak-Bildung zersetzt wird, so dass in dem wässrigen Destillat neben dem Alkaloid auch Ammoniak enthalten ist. Das Destillat wird darauf mit Schwefelsäure gesättigt, durch Abdampfen concentrirt, und mit Alkohol ausgezogen, wobei das schwefelsaure Ammoniak ungelöst zurückbleibt. Die alkoholische Lösung des schwefelsauren Alkaloids wird endlich verdunstet, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und mit Barytwasser zerlegt, wobei sich schwefelsaurer Baryt abscheidet, das Alkaloid aber im Wasser gelöst bleibt. Durch wiederholte Rectifikation über Chlorcalcium lässt sich alsdann das Alkaloid wasserfrei darstellen.

Die meisten Alkaloide sind krystallisirbar, entweder für sich, oder doch in Verbindung mit Säuren. Mit Ausnahme der flüchtigen Alkaloide sind sie sämmtlich schwer löslich in Wasser, indem das löslichste von allen, das Codein, gegen 75 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung bedarf, während die übrigen in

der Regel mehrere tausend Theile Wasser erfordern. Das beste Lösungsmittel für die Alkaloide ist der Weingeist; gegen Äther verhalten sie sich verschieden, einige sind darin löslich, (namentlich Chinin und Narkotin,) andere nicht, und dieser Umstand kann häufig dazu benutzt werden, um zwei Alkaloide, die gemeinschaftlich in ein und derselben Pflanze vorkommen, von einander zu trennen. Die Lösungen der Alkaloide reagiren fast alle alkalisch.

Folgende Reactionen, welche die meisten Alkaloide mit einander gemein haben, können dazu dienen, die Gegenwart eines Alkaloids in einer Flüssigkeit nachzuweisen.

1) Die neutralen Salze der Alkaloide werden durch (frisch bereiteten) Gallapfelaufguss (Gerbsäure) in grauweissen, käseartigen Flocken gefällt, welche aus gerbsaurem Alkaloid bestehen. Freie Säuren verhindern zum Theil die Entstehung dieser Niederschläge.

2) Die Verbindungen der Alkaloide mit Chlorwasserstoffsäure werden durch Quecksilberchlorid weiss gefällt. Dieser Niederschlag besteht aus einer Verbindung des Quecksilberchlorids mit dem chlorwasserstoffsauren Alkaloid, und kann daher nur dann in anderen Alkaloidsalzen hervorgerufen werden, wenn gleichzeitig Chlornatrium (oder eine andere Chlorbasis), welches sich mit dem Alkaloidsalz in ein Natronsalz und in chlorwasserstoffsaures Alkaloid umsetzt, hinzugefügt wird.

3) Die chlorwasserstoffsauren Alkaloide erzeugen mit Platinchlorid gelbe, krystallinische Niederschläge, welche aus Verbindungen von Platinchlorid mit chlorwasserstoffsaurem Alkaloid bestehen. Es gilt daher auch hier die so eben gemachte Bemerkung, falls nicht das Platinchlorid freie Chlorwasserstoffsäure ent-

hält, auf deren Kosten sich das an eine andere Säure gebundene Alkaloid in die erforderliche chlorwasserstoffsaure Verbindung umwandeln kann.

4) Endlich bilden die Salze der Alkaloide mit Iodquecksilberkalium (= KI+HgI) gelblichweisse bis weisse, pulverförmige Niederschläge, welche aus einer Verbindung von iodwasserstoffsaurem Alkaloid mit Iodquecksilber bestehen. Diese Reaction ist unter allen die empfindlichste, indem sie bei den meisten Alkaloiden noch bei 50000facher Verdünnung eintritt.

Name.	Formel.	Beobachter.
Cinchonin .	$NC^{20}H^{12}O$	Liebig.
Chinin . .	$NC^{20}H^{12}O^{2}$	Ders.
Aricin . .	$NC^{20}H^{12}O^{3}$	Pelletier.
Strychnin .	$N^{2}C^{44}H^{24}O^{4}$	Varrentrapp u. Will.
Brucin . .	$N^{2}C^{44}H^{25}O^{7}$	Dies.
Morphin .	$NC^{35}H^{20}O^{6}$	Liebig.
Codein . .	$NC^{35}H^{20}O^{5}$	Regnault.
Thebain . .	$NC^{25}H^{14}O^{3}$	Kane.
Narkotin .	$NC^{40}H^{20}O^{12}$	Liebig.
Chelidonin .	$NC^{13}H^{7}O^{2}$	Will.
Veratrin .	$NC^{34}H^{22}O^{6}$	Couerbe.
Jervin . .	$N^{2}C^{60}H^{45}O^{5}$	Will.
Delphinin .	$NC^{27}H^{19}O^{2}$	Couerbe.
Atropin . .	$NC^{34}H^{23}O^{6}$	Liebig.
Solanin . .	$NC^{84}H^{73}O^{28}$	Blanchet.
Emetin . .	$NC^{30}H^{24}O^{8}$	Dumas.
Piperin . .	$NC^{34}H^{19}O^{6}$	Regnault.
Coffein . .	$N^{2}C^{8}H^{5}O^{2}$	Liebig u. Pfaff.
Theobromin	$N^{3}C^{9}H^{5}O^{2}$	Woskresensky.
Coniin . .	$NC^{16}H^{16}$	Ortigosa.
Nikotin . .	$NC^{10}H^{8}$	Ders.

Alle Alkaloide enthalten demnach Stickstoff, jedoch gewöhnlich in so geringer Menge, dass die genaue Bestimmung der relativen Atomenmenge dieses Elements gegen die des Kohlenstoffs, welcher in allen Alkaloiden den vorwaltenden Bestandtheil ausmacht, mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Aus diesem Grunde haben die Formeln der meisten Alkaloide nur angenäherte Gültigkeit. Die Atomenmenge des Wasserstoffs steht der des Kohlenstoffs in der Regel ziemlich bedeutend nach. Der Sauerstoff ist immer nur in geringer Menge zugegen, und fehlt in den flüchtigen Alkaloiden ganz.

Die Sättigungsverhältnisse, welche in den Alkaloidsalzen zwischen Säure und Basis stattfinden, weichen von denen der anorganischen Salze ab. Während nämlich in den anorganischen Neutralsalzen sich die Menge der Säure nach der Menge des in der Basis enthaltenen Sauerstoffs richtet (vgl. Th. I. S. 193), so dass z. B. die Formeln $FeO+SO^3$ und $Fe^2O^3+3SO^3$ beide die Zusammensetzung neutraler Salze bezeichnen, richtet sich bei den Alkaloiden die zur Sättigung erforderliche Atomenmenge der Säure nach der Atomenmenge des im Alkaloid enthaltenen Stickstoffs, und zwar, wie es scheint, nach dem einfachen Gesetz, dass zur Bildung eines neutralen Alkaloidsalzes auf je *ein* Atom Stickstoff im Alkaloid auch nur *ein* Atom Säure erfordert wird, der Sauerstoffgehalt des Alkaloids möge so gross sein, wie er wolle *). So erfordert z. B. ein Atom Chinin ($= NC^{20}H^{12}O^2$) nicht mehr Säure-Atome, als ein Atom Cinchonin ($= NC^{20}H^{12}O$), da man doch nach den Sättigungsver-

*) Dass der Sauerstoffgehalt der Alkaloide bei ihren Sättigungsverhältnissen nicht in Betracht kommen kann, geht schon daraus hervor, dass es sauerstofffreie Alkaloide giebt.

hältnissen der anorganischen Basen schliessen sollte, dass das Chinin doppelt so viel Säure-Atome, als das Cinchonin verlangen werde. Nach Analogie des Verhaltens anorganischer Sauerstoffbasen zu den s. g. Wasserstoffsäuren müsste man ferner erwarten, dass z. B. das Cinchonin in Wechselwirkung mit Chlorwasserstoffsäure neben Wasser eine Verbindung von der Zusammensetzung $NC^{20}H^{12}+Cl$ bilden werde. Dies ist aber keineswegs der Fall, vielmehr treten beide, ohne Wasser zu bilden, zu der Verbindung $NC^{20}H^{12}O+HCl$ zusammen. Endlich ist zu erwähnen, dass die Alkaloide bei ihrer Vereinigung mit Sauerstoffsäuren immer *ein* Atom Wasser aufnehmen. Alle diese Verhältnisse müssen nothwendig der Vermuthung Raum geben, dass in den Alkaloiden *Ammoniak* in Verbindung mit verschiedenen organischen Substanzen enthalten sei, und dass ersteres die Sättigungscapacität des Alkaloids bestimme, denn das Ammoniak zeigt in seinem Verhalten zu den Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren dieselben Erscheinungen, welche so eben von den Alkaloiden angeführt worden sind. Da nun die Verbindungen des Ammoniaks mit Säuren neuerdings als Ammoniumoxydsalze (vgl. Th. I. S. 55) betrachtet werden, so sind auch die Alkaloidsalze der obigen Annahme gemäss zu dieser Gruppe von Salzen zu rechnen. Demgemäss wäre die theoretische Formel für

schwefelsaures Chinin $= C^{20}H^{9}O^{2}+NH^{4}O+SO^{3}$

chlorwasserstoffsaures „ $= C^{20}H^{9}O^{2}+NH^{4}Cl$.

Da nun die Verbindung $C^{20}H^{9}O^{2}$, welche das Ammoniak im Chinin begleitet, das Ammoniak nicht abhält, sich mit Säuren zu verbinden, so lässt sich im Voraus erwarten, dass auch der chemische Charakter des Chlorammoniums im chlorwasserstoffsauren Chinin durch diesen Begleiter nicht aufgehoben werde,

und dass demgemäss das chlorwasserstoffsaure Chinin die Eigenschaften einer Chlorbasis (vgl. Th. I. S. 247) besitzen müsse. Diese Erwartung wird in der That dadurch gerechtfertigt, dass die chlorwasserstoffsauren Alkaloide sich mit electronegativen Chloriden (Chlorsäuren) verbinden, worauf die oben S. 131 unter 2 und 3 aufgeführten Reactionen beruhen. So besitzt z. B. der Niederschlag, welcher in chlorwasserstoffsaurem Chinin durch Platinchlorid erzeugt wird, die Zusammensetzung $C^{20}H^9O^2+NH^4Cl+PtCl^2$. Auf gleiche Weise verbinden sich die iodwasserstoffsauren Alkaloide mit electronegativen Iodiden (Iodsäuren), z. B. das iodwasserstoffsaure Chinin mit Quecksilberiodid zu einem Iodsalz von der Zusammensetzung $C^{20}H^9O^2+NH^4I+HgI$. Vgl. oben S. 132 die unter 4 aufgeführte Reaction der Alkaloide.

Bei der vorgetragenen Ansicht über die Constitution der Alkaloide könnte man allein daran Anstoss nehmen, dass das in den Alkaloiden vorausgesetzte Ammoniak, trotz seiner engen Verbindung mit einer organischen Substanz, nichts von seinem chemischen Charakter einbüsst. Allein einerseits kommen, wie weiter unten gezeigt werden soll, ebenfalls Fälle vor, wo erweislich anorganische Säuren mit organischen Stoffen verbunden sind, ohne dass die ersteren dadurch die Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden, verloren haben; andererseits lassen sich auch Verbindungen von Ammoniak mit anorganischen Stoffen herstellen, in welchen das Ammoniak seine Eigenschaft, Säuren zu neutralisiren, beibehält *). Berzelius

*) Es ist nämlich Reiset (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII. 360.) gelungen, einen Körper von der Zusammensetzung $PtO+2NH^3 = NH^3+PtO+NH^3$ darzustellen, welcher in so hohem Grade basische Eigenschaften besitzt, dass er in dieser Beziehung dem Kali- und Natronhydrat an die Seite

nennt Säuren und Basen der angeführten Art *gepaarte* Säuren und Basen, so wie denjenigen Körper, welcher auf die Sättigungscapacität dieser Verbindungen ohne Einfluss ist, z. B. den Körper $C^{20}H^{9}O^{2}$ im Chinin, den *Paarling*. —

Die Salze der Alkaloide sind meistens krystallisirbar; einige derselben trocknen beim Abdampfen ihrer Lösungen gummiartig ein, dürften aber in diesem Zustand als nicht ganz rein zu betrachten sein. Sie schmecken grösstentheils bitter, und lösen sich, namentlich bei Säureüberschuss, leicht in Wasser. Mit wenigen Ausnahmen neutralisiren die Alkaloide die mit ihnen verbundenen Säuren so vollständig, dass diese Verbindungen keine Reaction auf die Pflanzenfarben ausüben. —

Cinchonin findet sich gemeinschaftlich mit Chinin und zwar gebunden an Chinasäure (vielleicht auch zum Theil an China-Gerbsäure) in den Chinarinden, besonders in denjenigen Sorten, welche im Handel unter dem Namen *China Huamalies* und *Huanuco* vorkommen, und nur eine sehr geringe Menge von Chinin enthalten. Es kann aus den genannten Rinden durch dasselbe Verfahren dargestellt werden, welches weiter unten beim Chinin angedeutet werden soll; gewöhnlich aber wird es als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chinins gewonnen. — Das Cinchonin krystallisirt leicht beim Erkalten seiner alkoholischen Lösung in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen rhombischen Säulen, welche mit zwei auf den Seiten aufsitzenden Flächen zugeschärft sind.

---

gesetzt werden darf. Zur Bildung neutraler Salze erfordert dieser Körper nur *ein* At. Säure, und nimmt dabei gleichzeitig 1 At. Wasser auf. — Vgl. Peyrone in den Ann. d. Chem. u. Pharm LI 1 ff.

Es löst sich kaum in kaltem, und nur in 2500 Th. kochendem Wasser; wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist; nicht in Äther, wodurch es sich vom Chinin unterscheidet. Bei 165° schmilzt es, und bei höherer Temperatur soll es sich zum Theil unverändert in Nadeln sublimiren lassen. — Die Cinchoninsalze sind meistens krystallisirbar, in Wasser und Weingeist, aber nicht in Äther löslich. Ihre wässrigen Lösungen werden durch Jodtinctur braun gefällt, aber durch salpetersaures Quecksilber- und Silberoxyd nicht verändert. — *Schwefelsaures Cinchonin* (basisches) krystallisirt in glänzenden, rhombischen Prismen, die sich in 54 Th. kaltem Wasser, in 6 — 12 Th. Alkohol, nicht aber in Äther lösen. Das neutrale Salz krystallisirt schwieriger in rhombischen Oktaedern, welche sich sehr leicht in Wasser und Weingeist lösen. — *Salzsaures Cinchonin* (basisches) krystallisirt theils in glänzenden, plattgedrückten, geschoben vierseitigen Prismen, theils in dendritisch verzweigten Nadeln, und ist leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Chinin findet sich in den meisten Chinarinden in geringerer Menge, als das Cinchonin, waltet aber in der *China Calisaya* oder *Königschinarinde* so sehr vor, dass es bisweilen das alleinige Alkaloid dieser Rinde auszumachen scheint. Ungeachtet das Chinin mit Chinasäure zu einem in Wasser löslichen Salz verbunden vorkommt, würde blosses Wasser doch nicht geeignet sein, das Alkaloid auszuziehen, weil die in der Chinarinde enthaltene Gerbsäure ebenfalls in Wasser löslich ist, und daher mit dem chinasauren Chinin in Wechselwirkung treten und unlösliches gerbsaures Chinin bilden würde. Sämmtliche neueren Methoden wenden daher gesäuertes Wasser zum Ausziehen der Chinarinden an. Da im

Übrigen *) eben so verfahren wird, wie oben S. 129 im Allgemeinen angedeutet worden ist, so braucht hier nur besonders hervorgehoben zu werden, auf welche Weise die beiden Chinaalkaloide zu trennen sind. Befinden sich dieselben im freien Zustand, so behandelt man das Gemenge beider entweder mit Äther, welcher nur das Chinin auflöst, oder man löst beide in Weingeist, und lässt denselben verdunsten, wobei das Cinchonin zuerst herauskrystallisirt. Eine andere Trennungsmethode dieser beiden Alkaloide beruht auf der ungleichen Löslichkeit ihrer basisch schwefelsauren Salze. Man löst das Gemenge beider Alkaloide in Weingeist, verdünnt mit Wasser, theilt die Auflösung in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen genau mit Schwefelsäure und setzt darauf den anderen hinzu. Nachdem der Weingeist abdestillirt worden ist, krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit zuerst das schwerer lösliche basisch schwefelsaure Chinin heraus. — Das Chinin krystallisirt äusserst schwierig (entweder beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in fast wasserfreiem Weingeist, oder beim Erkalten seiner heissen wässrigen, mit etwas Ammoniak versetzten Lösung,) in sehr feinen, seidenartig glänzenden Nadeln; gewöhnlich bildet es ein weisses

*) Um das Chinin mit dem sauren Auszug zu fällen, wendet man gewöhnlich Kalkmilch an. Dies Fällungsmittel soll nach Calvert (Phil. Mag. Ser. III. Vol. XXI. p. 171) dadurch einen Verlust herbeiführen, dass das Chinin in überschüssigem Kalkwasser etwas löslich ist. Ferner führt Calvert an, dass auch das Chlorcalcium, welches sich bei der Behandlung des Auszugs mit Kalkmilch, wenn letzterer mit Salzsäure bereitet war, bildet, einen Theil des Chinins auflöse, und dadurch einen neuen Verlust verursache. Beiden Verlüsten soll man entgehen, wenn man sich des Ätznatrons als Fällungsmittel bedient, da das Chinin im Überschuss desselben unauflöslich ist.

amorphes Pulver, welches leicht in der Wärme zu einer durchsichtigen, harzähnlichen Masse erstarrt. Es löst sich in ungefähr 400 Th. kaltem und 200 Th. kochendem Wasser; leicht in Weingeist und Äther. — Die Chininsalze sind grösstentheils krystallisirbar, und werden durch Iodtinctur braun, durch salpetersaures Quecksilber- und Silberoxyd weiss getrübt. — *Schwefelsaures Chinin* (basisches), welches am häufigsten in der Medicin angewendet wird, krystallisirt in kurzen, feinen, seidenglänzenden, etwas biegsamen Nadeln, und löst sich in 740 Th. kaltem und 30 Th. heissem Wasser; in 60 Th. kaltem und sehr leicht in heissem Weingeist; wenig in Äther. Die Prüfung dieses Salzes auf einen Gehalt an schwefelsaurem Cinchonin geschieht auf folgende Weise. Zwei Gran schwefelsaures Chinin werden in einem verschliessbaren Glase mit einer Drachme Äther und einer gleichen Menge Ätzammoniak übergossen, und umgeschüttelt. In der Ruhe sondert sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, an deren Gränze sich das Cinchonin, wenn solches zugegen war, in Form eines weissen Pulvers ansammelt. Versetzt man die wässrige Lösung des basischen Salzes mit etwas Schwefelsäure, so nimmt sie eine charakteristische, bläulich opalescirende Färbung an, und giebt beim Abdampfen ein neutrales Salz, welches in vierseitigen Prismen krystallisirt, und leicht löslich in Wasser ist. — *Salzsaures Chinin* (basisches), durch Sättigen von Chinin mit Salzsäure bereitet, liefert leicht eine harzartige Masse. Man stellt es daher besser dar, indem man schwefelsaures Chinin mit genau so viel Chlorbaryum, als zur wechselseitigen Zersetzung erforderlich ist, vermengt und mit lauwarmem Wasser digerirt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung krystallisirt beim Verdunsten in gelinder Wärme

in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die ziemlich schwer in kaltem, aber schon in 20 Th. kochendem Wasser löslich sind.

Aricin findet sich in der *Cusco-China* oder *Aricarinde*, und wird aus dieser auf dieselbe Weise wie die beiden vorhergehenden Alkaloide dargestellt. Es krystallisirt in weissen, glänzenden, durchscheinenden Nadeln, welche luftbeständig und leicht schmelzbar sind, und löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, auch in Äther, wodurch es sich vom Cinchonin unterscheidet, mit welchem es im Übrigen einige Ähnlichkeit hat. Concentrirte Salpetersäure färbt das Aricin dunkelgrün, was bei den beiden vorhergehenden Alkaloiden nicht der Fall ist. — Die Salze des Aricins sind wenig bekannt, und ihr Verhalten gegen Reagentien ist nicht näher untersucht *).

Cinchovatin, kürzlich in der China Jaën des Handels aufgefunden, und aus dieser auf dieselbe Weise, wie die übrigen Chinaalkaloide darstellbar, entspricht nach Manzini der Formel $N^2C^{46}H^{27}O^8$, und krystallisirt in langen, farblosen Prismen, welche zwischen 185 und 190° schmelzen, ohne Wasser zu verlieren, und sich fast nicht in Wasser, leicht in Weingeist, weniger leicht in Äther lösen. — Die Salze dieser Basis sollen gewöhnlich krystallisirbar und ziemlich löslich sein, und werden durch reine und kohlensaure Alkalien gefällt. Überschüssiges Ammoniak löst einen Theil des Niederschlags und setzt ihn beim freiwilligen Verdunsten wieder in Krystallen ab **).

---

*) Vergl. Geiger's Mag. für Pharm. XXIX. 261. und XXX. 177.

**) S Ann. de Chim. et de Phys. Ser. III. T. VI. p. 127.

Strychnin ist gemeinschaftlich mit Brucin in mehreren Strychnos-Arten, namentlich in der Faba St. Ignatii und der Nux vomica enthalten. Die Säure, mit welcher diese beiden Alkaloide in den zuletzt genannten Pflanzentheilen zu einem in Wasser löslichen Salz verbunden sind, wurde früher für eigenthümlich gehalten, und *Igasursäure* genannt, später aber für Milchsäure erklärt. Da es aber nach den neuesten Erfahrungen sehr zweifelhaft ist, ob die Milchsäure überhaupt als eine fertig gebildete Substanz in der organischen Natur auftritt, vielmehr in vielen Fällen nachgewiesen ist, dass diese Säure erst durch Zersetzung anderer Substanzen gebildet wird, so gewinnt dadurch die ältere Annahme wieder an Wahrscheinlichkeit. Für die Wahl der Darstellungsmethode ist diese Streitfrage von keiner Bedeutung, da so viel feststeht, dass das in den genannten Pflanzen enthaltene Strychninsalz in Wasser löslich ist, und mithin blosses Wasser zur Bereitung des Auszugs jener Pflanzentheile ausreicht. Die weitere Behandlung des Auszugs geschieht dann nach der früher angegebenen allgemeinen Methode, nur dass das zuletzt abgeschiedene, brucinhaltige Strychnin in verdünnter Salpetersäure gelöst, und durch Abdampfen zur Krystallisation befördert werden muss. Dies geschieht in der Absicht, das Strychnin frei von Brucin zu erhalten, denn einerseits unterscheidet sich das salpetersaure Strychnin von dem gleichen Brucinsalz durch ein weit grösseres Krystallisations-Vermögen, andererseits zeigt das salpetersaure Brucin grosse Neigung, sich in der Wärme zu zersetzen. Um das Strychnin aus seinem salpetersauren Salz abzuscheiden, bedient man sich am besten des Ammoniaks. Wird der ausgewaschene Niederschlag in Weingeist gelöst, und die mit Wasser verdünnte Lösung dem

freiwilligen Verdunsten überlassen, so krystallisirt das Strychnin in glänzenden, treppenförmig zusammengesetzten, schiefen rhombischen Säulen. Das Strychnin ist weder schmelzbar, noch flüchtig; löst sich in 7000 Th. kaltem und 2500 kochendem Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, dagegen in ungefähr 20 Th. Weingeist von 0,88 spec. Gew., kaum in Äther. Concentrirte Salpetersäure löst *reines* Strychnin mit schwach gelblichgrüner Farbe, welche durch Zinnchlorür nicht verändert wird. Bei Gegenwart von Brucin (s. dieses) treten andere Reactionen ein. — Die Strychninsalze sind grösstentheils krystallisirbar und leicht löslich in Wasser. Sie erzeugen mit Iodkalium und Schwefelcyankalium weisse krystallinische Niederschläge, welche resp. aus iodwasserstoffsaurem und schwefelcyanwasserstoffsaurem Strychnin bestehen. Diese Reactionen sind sehr charakteristisch, aber nicht sehr empfindlich, so dass sie in verdünnten Auflösungen erst nach einiger Zeit entstehen. — *Salpetersaures Strychnin* krystallisirt in glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, welche ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. — *Schwefelsaures Strychnin* krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden rectangulären Säulen, die an der Luft undurchsichtig werden, und sich in 10 Th. Wasser lösen.

Brucin, Begleiter des vorigen, wurde zuerst in der falschen Angusturarinde, die man früher von der *Brucea antidysenterica* ableitete, später aber als die Rinde von *Strychnos nux vomica* erkannt hat, aufgefunden, und nach der ersteren Pflanze benannt. Geiger hat daher für dies Alkaloid den Namen *Caniramin* vorgeschlagen. Es wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Strychnins durch weiteres Abdampfen der Mutterlauge, aus welcher das salpeter-

saure Strychnin herauskrystallisirt ist, gewonnen. Beim langsamen Verdunsten seiner verdünnten weingeistigen Lösung krystallisirt das Brucin in durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, gewöhnlich aber in feinen, perlmutterglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Es schmilzt beim Erhitzen unter Verlust seines Krystallwassers, und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse. Es löst sich in 850 Th. kaltem und 500 Th. kochendem Wasser, leicht in Weingeist von jeder Stärke, nicht in Äther. Concentrirte Salpetersäure löst es anfangs mit intensiv rother Farbe, welche in der Siedhitze in gelb übergeht; Zusatz von Zinnchlorür erzeugt alsdann einen violetten Niederschlag. Diese Reaction ist besonders chrakteristisch für das Brucin, und tritt auch dann ein, wenn dasselbe mit vielem Strychnin vermengt ist. — Die Brucinsalze sind grösstentheils leicht löslich in Wasser, und lassen sich in der Regel in krystallisirter Form darstellen. Sie werden durch Iodkalium und Schwefelcyankalium nicht gefällt. — Das neutrale *salpetersaure Brucin* trocknet beim Verdunsten seiner Lösung zu einer gummiähnlichen Masse ein; bei Säureüberschuss krystallisirt es in grossen, vierseitigen Prismen. In beiden Fällen ist es schwer, das Salz farblos zu erhalten; gewöhnlich hat es einen Stich ins Gelbliche. — *Schwefelsaures Brucin* krystallisirt im neutralen Zustand in glänzenden Nadeln und Schuppen, welche leicht löslich in Wasser sind; Säureüberschuss vermehrt die Krystallisirbarkeit.

Morphin findet sich gemeinschaftlich mit mehreren anderen Alkaloiden und einigen indifferenten, krystallisirbaren Substanzen im Opium, dem Milchsaft von *Papaver somniferum*, und macht den Hauptträger der medicinischen Wirkung dieses Arzneimittels aus. In

der Regel kommt es in Verbindung mit Mekonsäure, seltener in Verbindung mit Schwefelsäure vor. Beide Verbindungen sind in kaltem Wasser löslich, so dass die neueren Methoden zur Darstellung des Morphins kaltes Wasser zum Ausziehen des Alkaloids anwenden. Versetzt man die bis zu einem gewissen Punkt durch Abdampfen concentrirten wässrigen Auszüge des Opiums mit Chlorcalcium, so sondert sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von mekonsaurem Kalk ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann abermals so weit abgedampft, dass sie nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche aus einer Doppelverbindung von salzsaurem Morphin und Codein besteht, erstarrt. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren lässt sich diese Doppelverbindung leicht von anhängendem Farbstoff befreien. Aus der Auflösung dieser Verbindung fällt Ammoniak nur das Morphin *). Überschuss von Ammoniak ist hierbei zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des abgeschiedenen Morphins wieder gelöst werden würde. Das ausgewaschene Morphin wird endlich in Weingeist gelöst, worauf es beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in glänzenden, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen, die zum klinorhombischen System gehören, krystallisirt. Es schmilzt leicht in der Wärme unter Verlust von Krystallwasser, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; es löst sich in ungefähr 1000 Th. kaltem und 500 Th. kochendem Wasser; schwer in kaltem, aber schon in 24 Th. kochendem Weingeist; nicht in Äther. — Die Morphinsalze sind meistens krystallisirbar, löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Äther, und erzeugen mit neutralem Eisenchlorid eine vorübergehende blaue

*) Vgl Gregory in den Ann. d. Pharm. VII. 261.

Färbung, mit Iodsäure einen braunen Niederschlag von reducirtem Iod. Die letztere Reaction ist für das Morphin besonders charakteristisch. Reine Morphinsalze geben mit Ätzkali einen im Überschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag. — *Salzsaures Morphin* krystallisirt in feinen, glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, welche sich in 24 Th. kaltem, leichter in kochendem Wasser und in Weingeist lösen. — *Schwefelsaures Morphin* krystallisirt ähnlich wie das vorhergehende, und ist ebenfalls leicht löslich in Wasser. — *Essigsaures Morphin* verliert sowohl beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung, als auch im trocknen Zustand einen Theil seiner Säure, und löst sich dann nicht mehr vollständig in Wasser. Aus diesem Grunde verdienen die beiden vorhergehenden Salze, besonders das leicht krystallisirbare salzsaure Morphin, als officinelle Präparate den Vorzug vor dem gewöhnlich gebräuchlichen essigsauren Morphin.

Codein (von κώδη, Mohnkopf,) kommt nur in geringer Menge (kaum bis zu 1 p. C.) im Opium vor. Dampft man die Flüssigkeit, aus welcher das Morphin nach dem S. 144 angegebenen Verfahren durch Ammoniak gefällt worden ist, ab, so erhält man eine Verbindung von salzsaurem Codein mit Salmiak, aus welcher sich beim Behandeln mit einer mässig concentrirten Ätzkalilösung unreines Codein in Form einer anfangs klebrigen, später erhärtenden Masse abscheidet. Äther nimmt daraus reines Codein auf, welches beim Verdampfen des Äthers in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Dagegen erhält man das Codein beim freiwilligen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in grossen, durchsichtigen, glänzenden, rectangulären Oktaedern, welche sich in 75 Th. kaltem,

viel leichter in heissem Wasser, so wie in Weingeist und Äther, nicht aber in wässrigen Alkalien lösen. — Die Codeinsalze sind noch wenig untersucht. Sie werden weder durch Eisenchlorid, noch durch Iodsäure verändert.

Thebain (oder *Paramorphin*, weil Pelletier der irrthümlichen Ansicht war, dass dies Alkaloid mit dem Morphin isomer sei,) findet sich nur in sehr geringer Menge im Opium, und ist in der schwarzen Mutterlauge enthalten, aus welcher bei dem oben angegebenen Verfahren die Doppelverbindung von salzsaurem Morphin und Codein herauskrystallisirt ist. Wird diese Mutterlauge eingedampft, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und die filtrirte Lösung mit Ammoniak gefällt, so erhält man einen braunen Niederschlag, aus welchem Äther das Thebain auszieht. Das reine Thebain krystallisirt aus Äther in glänzenden, prismatischen Nadeln, aus Alkohol in warzenförmigen Massen. In Wasser und wässrigen Alkalien ist es nicht merklich löslich. — Die noch sehr wenig untersuchten Thebainsalze werden durch Eisenchlorid nicht geblaut.

Narkotin kommt im Opium nicht als Salz, sondern im freien Zustand, und zwar in reichlicher Menge (6 — 10 p. C.) vor. Da das Narkotin in kaltem Wasser unauflöslich ist, bleibt es in dem mit Wasser erschöpften Opiummark zurück, und kann aus diesem entweder mit Säuren, oder mit Weingeist ausgezogen werden. Aus der weingeistigen, mit Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt das Narkotin in durchsichtigen, glänzenden, geraden rhombischen Säulen, die meistens büschelförmig vereinigt sind. Es schmilzt bei 170° unter Verlust von Krystallwasser, und löst sich in 500 Th. kochendem Wasser, in 100 Th. kaltem und 20 Th. kochendem Weingeist, und ungefähr

in 100 Th. kaltem, leichter in kochendem Äther. Diese Lösungen reagiren neutral. Concentrirte Schwefelsäure, welche eine geringe Menge Salpetersäure enthält, färbt das Narkotin blutroth. — Das Narkotin ist eine sehr schwache Basis, und seine Salze haben geringe Neigung zu krystallisiren. Diejenigen, die eine schwache flüchtige Säure enthalten, verlieren dieselbe in der Regel beim Abdampfen entweder ganz, oder theilweise. Das Narkotin wird aus seinen Salzen durch Ätzkali gefällt, ohne sich in einem Überschuss des Fällungsmittels aufzulösen, verräth sich daher leicht, wenn es den Morphinsalzen beigemengt ist.

Veratrin findet sich in dem Sabadillsamen von *Sabadilla officinarum*, in der Radix Hellebori albi von *Veratrum album* und wahrscheinlich in mehreren anderen Colchicaceen, jedoch nicht in *Colchicum autumnale*, worin ein eigenthümliches, früher mit dem Veratrin verwechseltes Alkaloid enthalten ist. Aus dem Sabadillsamen erhält man das Veratrin auf folgende Weise. Der Same wird mehrmals mit Wasser, das mit Salzsäure versetzt ist, ausgekocht, das Dekokt abgedampft und so lange mit Salzsäure versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Die filtrirte Flüssigkeit wird darauf mit Ätzkalk im Überschuss versetzt, und der ausgewaschene und ausgepresste Niederschlag, welcher aus unreinem Veratrin und Kalk besteht, mit Weingeist ausgezogen. Die weingeistige Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit Essigsäure behandelt, und die filtrirte Lösung mit Ammoniak gefällt. Das auf diesem Wege gewonnene Veratrin bildet ein weisses, amorphes Pulver. Beim langsamen Verdunsten der weingeistigen Lösung erhielt Merck das Veratrin in rhombischen Säulen. Es schmilzt in gelinder Wärme zu einer ölartigen Flüs-

sigkeit, welche sich bei höherer Temperatur zersetzt, und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Äther. Concentrirte, am besten rauchende, Schwefelsäure färbt das Veratrin blutroth. Die geringste Menge Veratrin erregt, in die Nase gebracht, das heftigste Niesen. — Die reinen Veratrinsalze sind krystallisirbar und leicht löslich in Wasser. Das salzsaure Veratrin wird bei einiger Verdünnung durch Platinchlorid nicht gefällt.

Jervin lässt sich aus der Wurzel von *Veratrum album*, in welcher es gemeinschaftlich mit Veratrin vorkommt, dadurch gewinnen, dass man das alkoholische Extract der Wurzel mit Salzsäure auszieht, und die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Natron fällt. Der Niederschlag, welcher aus unreinem Jervin und Veratrin besteht, wird in Weingeist gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt, und abgedampft. Die herauskrystallisirte Masse wird ausgepresst, um dadurch einen Theil des leichter löslichen Veratrins zu entfernen, und in derselben Absicht wieder mit Weingeist angerührt und nochmals ausgepresst. Auf diesem Wege erhält man das Jervin rein, in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers, jedoch nicht ohne Verlust, weil das Jervin ebenfalls in Weingeist löslich ist. — Die meisten Jervinsalze unterscheiden sich von denen des Veratrins durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, welcher Umstand, namentlich bei den schwefelsauren Salzen, zur Trennung beider Alkaloide benutzt werden kann. Das salzsaure Jervin bildet mit Platinchlorid einen hellgelben, flockigen Niederschlag, wodurch das Jervin also ebenfalls vom Veratrin unterschieden werden kann *).

*) Vgl Simon in Pogg. Ann. XLI 569.

Colchicin ist in allen Theilen von *Colchicum autumnale* enthalten, wird aber am leichtesten aus dem Samen gewonnen. Der zerstossene Same wird mit Weingeist, welcher mit Schwefelsäure versetzt worden ist, ausgekocht, das Filtrat mit Kalk versetzt, die abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, der Weingeist abdestillirt, und aus der wässrigen Flüssigkeit das Alkaloid durch überschüssiges kohlensaures Kali gefällt. Da das Colchicin ziemlich löslich in Wasser ist, darf es nicht gewaschen werden. Man sucht es daher durch Auspressen zwischen Fliesspapier möglichst von der anhängenden Mutterlauge zu befreien, und reinigt es durch Auflösen in absolutem Weingeist, Behandeln mit Thierkohle u. s. w. — Aus der mit Wasser verdünnten Auflösung krystallisirt das Colchicin in farblosen Prismen, welche luftbeständig sind, und in gelinder Wärme schmelzen. In Äther ist es löslich. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure. Dieselbe färbt das Colchicin dunkel violett oder blau, welche Färbung aber sehr schnell in Olivengrün und endlich in Gelb übergeht. — Die Colchicinsalze sind grösstentheils leicht löslich in Wasser und Weingeist; das salzsaure Colchicin wird durch Platinchlorid nicht gefällt.

Delphinin wird erhalten durch Ausziehen der Samen von *Delphinium Staphisagria* mit Alkohol, Abdampfen, Auflösen des Rückstandes in verdünnter Schwefelsäure, Fällen der filtrirten Lösung durch ein Alkali, Ausziehen des getrockneten Niederschlags mit Alkohol, Entfärben durch Thierkohle, und Abdampfen. Zur weiteren Reinigung wird das so gewonnene Delphinin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und so lange tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, als dadurch eine dunkelbraune Substanz gefällt wird. Die

abgegossene Flüssigkeit wird alsdann mit Kalilösung gefällt, und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag mit Äther behandelt, welcher das Delphinin löst. Die ätherische Lösung lässt, wenn sie auf Wasser gegossen wird, das Delphinin in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers fallen. — Die Delphininsalze, welche noch wenig untersucht sind, und deren Lösungen zum Theil gummiartig eintrocknen, kommen in den allgemeinen, S. 131 angegebenen Reactionen mit den übrigen Alkaloiden überein; andere, für das Delphinin charakteristische Reactionen sind nicht bekannt.

Atropin findet sich in allen Theilen von *Atropa Belladonna*. Da die fixen anorganischen Alkalien das Atropin, namentlich in der Wärme, sehr leicht zersetzen, und da ebenfalls die Atropinsalze, besonders im unreinen Zustand und bei der Siedhitze des Wassers zu Zersetzungen geneigt sind: so ist die Darstellung dieses Alkaloids mit vielen Schwierigkeiten verbunden, und es ist vor allen Dingen erforderlich, die einzelnen Operationen möglichst zu beschleunigen, und allzugrosse Wärme zu vermeiden. Im Übrigen beruht die Darstellung des Atropins auf ähnlichen Processen, wie solche bei den vorhergehenden Alkaloiden auseinandergesetzt sind. Hinsichtlich des Näheren sind die unten citirten Abhandlungen nachzulesen *). — Das Atropin krystallisirt gewöhnlich in feinen, seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei etwas über 100°, und löst sich in 500 Th. kaltem und 54 Th. kochendem Wasser, sehr leicht in Weingeist, und ebenfalls, jedoch schwieriger, in Äther. In Berührung mit Wasser verliert das Atropin, langsam

*) Geiger und Hesse: Ann. der Pharm V. 43 und VI. 44. Mein: ebendas. VI. 67.

bei gewöhnlicher, schneller bei erhöhter Temperatur, seine Fähigkeit zu krystallisiren, und Krystalle, welche sich bereits gebildet hatten, verschwinden wiederum, während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt, und beim Verdunsten eine unkrystallisirbare, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche Masse, die einen eckelhaften, narkotischen Geruch besitzt, zurücklässt. Löst man die Masse in Säuren, so fällen Alkalien wiederum festes, krystallisirbares Atropin. — Die Atropinsalze sind grösstentheils krystallisirbar, in Wasser und Weingeist, nicht aber in Äther löslich, und erzeugen mit Goldchlorid einen citronengelben Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird, und mit Iodtinctur eine bräunliche Fällung.

Solanin scheint in der Familie der Solaneen sehr verbreitet zu sein, da es fast in allen bisher untersuchten Arten dieser Familie aufgefunden worden ist. Selbst in den Kartoffelknollen sollen nach Otto geringe Spuren von Solanin vorkommen; jedenfalls findet es sich in den jungen Keimen ausgewachsener Kartoffeln in ziemlich reichlicher Menge, und lässt sich aus diesen am leichtesten darstellen. Die Keime werden mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, die bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Ammoniak ausgewaschen, und in siedendem Weingeist gelöst, aus welchem sich das Solanin beim Erkalten in durchsichtigen, glänzenden, abgeplatteten vierseitigen Prismen, oder als ein weisses, perlmutterglänzendes Pulver abscheidet. Im Wasser und Äther ist es fast unauflöslich. — Das Solanin gehört zu den schwachen Basen, und seine Salze sind grösstentheils unkrystallisirbar.

Emetin, der brechenerregende Bestandtheil mehrerer Wurzeln, welche unter dem Namen Ipecacuanha

im Handel vorkommen, und von welchen die wahre Brechwurzel von *Cephaelis Ipecacuanha* abstammt. Behandelt man das wässrige Extract der Wurzel mit Weingeist und dampft die filtrirte Lösung zur Trockne ab, so erhält man unreines Emetin in Form einer durchscheinenden, gelben oder braunen Masse von glänzendem, muschligem Bruch, welche leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und sowohl in Wasser, als auch in Weingeist leicht löslich ist. Das reine Emetin wird hieraus nach Merck am leichtesten gewonnen durch Auflösen in 4 Th. salzsäurehaltigem Wasser, Fällen mit Quecksilberchlorid, Auswaschen des Niederschlags mit kaltem Wasser, Lösen in Weingeist, Fällen durch Schwefelbaryum, (wobei Schwefelquecksilber abgeschieden wird, während salzsaures Emetin und Chlorbaryum gelöst bleibt,) Abscheiden des Baryums durch Schwefelsäure, Verdünnen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung mit Wasser, Erhitzen, bis aller Weingeist verflüchtigt ist, und Fällen mit Ätzammoniak. Das mit kaltem Wasser ausgewaschene und getrocknete Emetin bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, fast nicht in Äther löst. Es schmilzt schon unter 50°. Dem Licht ausgesetzt färbt es sich langsam gelblich. — Die Emetinsalze sind leicht löslich in Wasser, meistens unkrystallisirbar (das salzsaure Emetin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in glanzenden Schuppen), und werden durch Iodkalium braun gefällt.

Piperin findet sich in *Piper nigrum* und *longum*, und lässt sich am leichtesten aus dem weissen entschälten Pfeffer auf folgende Weise darstellen. Das alkoholische Extract des Pfeffers wird abgedampft und mit Kalilauge behandelt, um dadurch den grüss-

ten Theil eines, dem Piperin hartnäckig anhängenden, grünen Harzes zu entfernen. Das Piperin bleibt dabei in Form eines grünlichgelben Pulvers zurück, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden kann. Das reine Piperin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen rhombischen Säulen, und ist vollkommen geschmacklos. Es löst sich fast nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, besonders in heissem, schwer in Äther, und schmilzt bei 100°. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Piperin eine dunkelrothe Lösung, welche durch Wasser weiss gefällt wird. Das gewöhnlich im Handel vorkommende Piperin bildet gelbliche, matte, undeutlich ausgebildete Krystalle, welche den scharfen Geschmack des Pfeffers besitzen. Diese abweichenden Eigenschaften rühren von einem Rückhalt an Harz her. — Das Piperin ist eine sehr schwache Basis, deren Salze sehr unbeständig sind.

Coffein macht hinsichtlich seines Vorkommens eine merkwürdige Ausnahme von den bisher abgehandelten Alkaloiden, indem es nicht allein als Bestandtheil der Kaffeebohnen, *Coffea arabica*, sondern auch im Thee, *Thea chinensis*, in den Blättern von *Ilex paraguariensis*, und in den Früchten von *Paullinia sorbilis*, also in Pflanzen von sehr verschiedenen Familien auftritt. Aus den Kaffeebohnen erhält man es auf folgende Weise. Scharf getrocknete und gemahlene Kaffeebohnen werden mit heissem Wasser ausgekocht, der filtrirte Auszug mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, und die filtrirte Flüssigkeit, aus welcher das überschüssig hinzugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff entfernt worden ist, durch Abdampfen concentrirt, worauf das Coffein beim Erkalten herauskrystallisirt. Es bildet lange, biegsame, weisse, sei-

denglänzende, asbestähnliche Nadeln, welche vollkommen geschmacklos sind, und sich in 100 Th. kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, in 150 Th. Alkohol und 300 Th. Äther lösen. Die Auflösungen reagiren neutral. Die wässrige Auflösung wird durch Galläpfelaufguss, aber durch kein anderes Reagens gefällt. Erhitzt man Coffein während weniger Minuten mit seinem 2—3fachen Gewicht rauchender Salpetersäure zum Sieden, und dampft die erhaltene hellgelbe Auflösung in gelinder Wärme zur Trockne ab, so bleibt ein dunkelgelber Rückstand, welcher sich auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak hell purpurroth färbt, und diese Farbe auf Zusatz von Ammoniak nicht verliert. — Das Coffein gehört zu den sehr schwachen Basen, deren Salze geringe Beständigkeit besitzen.

Theobromin, ein Bestandtheil der Cacaobohnen, *Theobroma Cacao*, lässt sich auf ähnliche Weise, wie das Coffein darstellen. Es bildet ein krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, welches sich wenig in heissem Wasser, noch weniger in Alkohol und Äther löst. Die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure getrübt und bildet mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Das Theobromin enthält unter allen bekannten Pflanzenstoffen am meisten (36 p. C.) Stickstoff. Es steht auf der Gränze zwischen den basischen und indifferenten Pflanzenstoffen.

Coniin, in allen Theilen vom Schierling, *Conium maculatum*, enthalten, gehört zu den flüchtigen Alkaloiden, welche nach der S. 130 angegebenen Methode dargestellt werden können. Das wasserfreie Coniin bildet eine farblose oder schwach gelbliche, ölartige Flüssigkeit, welche bei 212° siedet. Spec. Gew. = 0,89. Es besitzt einen durchdringenden,

stechenden Geruch, der nicht ganz mit dem des Schierlings übereinstimmt. Es löst sich in 100 Th. kaltem, weniger leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Äther. Bei der gewöhnlichen Temperatur nimmt das Coniin ungefähr den vierten Theil seines Gewichts Wasser auf, weniger in höherer Temperatur, so dass sich das wasserhaltige Coniin schon bei der Blutwärme trübt, indem es sich ölartig vom Wasser absondert und eine Emulsion bildet. An der Luft färbt sich das Coniin schnell braun und verwandelt sich langsam in eine harzartige Masse, während Ammoniak entweicht. — Die Coniinsalze sind sämmtlich leicht löslich in Wasser und Weingeist, aber unlöslich in Äther, schwer krystallisirbar, und sehr zu Zersetzungen geneigt, besonders in wässriger Lösung, welche sich unter dem Zutritt der Luft anfangs roth, dann violett und endlich dunkelgrün oder blau färbt. Die Abdampfungen müssen daher unter der Luftpumpe vorgenommen werden. Die wässrigen Lösungen der Coniinsalze werden durch Iodtinctur stark, aber schnell vorübergehend, safrangelb getrübt.

Nikotin, das flüchtige Alkaloid der Tabaksblätter, lässt sich auf die oben angeführte Weise darstellen. Um das bei dieser Darstellung vorkommende Gemenge von Ammoniak und Nikotin von einander zu trennen, sättigt Ortigosa *) beide mit Kleesäure, verdampft zur Trockne, und kocht die krystallinische Salzmasse mit absolutem Alkohol aus, wobei das kleesaure Nikotin gelöst wird, während das kleesaure Ammoniak auf dem Filtrum zurückbleibt. Zur Abscheidung des Nikotins aus der weingeistigen Lösung des kleesauren Salzes wird letztere zur Syrupsdicke abgedampft, in einem verschliessbaren Gefäss mit Ätzkali zersetzt,

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. 114

und mit Äther geschüttelt, welcher bei wiederholter Behandlung alles Nikotin aufnimmt. Die ätherische Lösung wird darauf im Wasserbade destillirt, wobei zuerst reiner Äther, dann Äther und Wasser mit Spuren von Nikotin und endlich ein durchsichtiges, farbloses Oel übergeht, das gegen Ende der Operation gelblich wird. Das so erhaltene, nach Tabak riechende Nikotin scheint noch Spuren von Wasser und Alkohol zu enthalten. Beim Erwärmen entwickelt es schon unter 100° weisse Dämpfe von unerträglichem Geruch, und bei 100° destillirt es vollkommen über. An der Luft bräunt sich das Nikotin sehr bald, und verwandelt sich nach und nach unter Entwicklung von Ammoniak in einen harzartigen Körper. Mit der Hälfte seines Gewichts Wasser lässt sich das Nikotin mischen, mehr Wasser bewirkt Trübung. Weingeist und Äther lösen das Nikotin sehr leicht. Das salzsaure Nikotin wird durch Platinchlorid gelb gefällt.

Eilftes Kapitel.

Indifferente Pflanzenstoffe.

Es gehört hierher die zahlreiche Gruppe aller derjenigen Verbindungen, welche eben wie die beiden vorhergehenden Gruppen nur in einzelnen Pflanzen oder Pflanzen-Familien vorkommen, aber keinen deutlichen sauren oder basischen Charakter besitzen. Ausser der Fähigkeit zu krystallisiren, welche den meisten dieser Verbindungen zukommt, und durch welche sich dieselben von den allgemeiner verbreiteten indifferenten Pflanzenstoffen der ersten Abtheilung unterscheiden, lässt sich kein weiteres gemeinschaftliches Merkmal für die in diesem Kapitel zusammengestellten Substanzen hervorheben. Es nimmt diese

Gruppe in der Pflanzenchemie gegenwärtig in mancher Beziehung denselben Platz ein, welchen vormals die s. g. *Extractivstoffe* inne hatten, indem man früher unter diesem letzteren Namen alle diejenigen, zum Theil sehr heterogenen, Verbindungen zusammenfasste, welche sich in keiner der übrigen, durch eine Summe von gemeinschaftlichen Merkmalen charakterisirten Klassen unterbringen liessen. Die ältere Chemie unterschied nämlich als Bestandtheile der Pflanzen ausser dem in allen Menstruen unlöslichen und daher wenig beachteten Faserstoff fast nur Gummi und Harz, deren verschiedenes Verhalten gegen Wasser und Weingeist leicht in die Augen sprang. Boerhave war der erste, welcher beobachtete, dass gewisse Pflanzenstoffe sowohl in Wasser, als auch in Weingeist löslich seien, und belegte dieselben aus diesem Grunde mit dem Namen *Materia hermaphrodita.* Fast denselben Begriff verband später Hermbstädt mit seinem *Seifenstoff.* Endlich führte Vauquelin für diese Stoffe den Namen *Extractivstoff, extractif,* ein, indem er zugleich den Charakter derselben fester zu stellen suchte, und namentlich als eine wesentliche Eigenschaft des Extractivstoffs den Umstand hervorhob, dass derselbe durch Kochen seiner wässrigen Lösung unlöslich werde. Die neuere Chemie hat sich indessen überzeugt, dass die s. g. Extractivstoffe in der Regel Gemenge aus mehreren, zum Theil durch den Akt der Darstellung veränderten *), allgemeiner verbreiteten Pflanzenbestandthei-

*) Nach einer vorläufigen Mittheilung (im Journ. für pract. Chem. XXVIII. 53) will Herrmann gefunden haben, dass die extractiven Bestandtheile der Pflanzensäfte der Hauptmasse nach aus *Humussubstanzen* (s. unten) bestehen. Die Feststellung dieser Beobachtung würde für die Aufklärung der Natur der Extractivstoffe von grossem Werth sein,

len sind, deren Eigenthümlichkeiten durch die Gegenwart besonderer, im Vorkommen auf einzelne Pflanzen beschränkten Stoffe bedingt werden. Zu diesen besonderen Stoffen gehören einerseits die vegetabilischen Säuren und Basen, andererseits die in diesem Kapitel abzuhandelnden indifferenten Verbindungen.

Aus den vorstehenden Bemerkungen erhellt, dass die Gruppe der indifferenten Pflanzenstoffe als ein Sammelplatz aller derjenigen Verbindungen, welche anderswo nicht unterzubringen sind, sehr heterogene Glieder aufzuweisen haben wird. Erst bei einer fortgeschrittenen Kenntniss derselben wird es möglich sein, auch hier Ordnung einzuführen, und solchen einzelnen Haufen, die eine Übereinstimmung in ihren chemischen Charakteren zeigen, einen selbstständigen Platz anzuweisen. Bisher ist dies nur bei den vegetabilischen Farbstoffen thunlich, die daher auch im zwölften Kapitel für sich abgehandelt werden sollen. —

Salicin = $C^{42}H^{29}O^{22}$ nach Gerhardt *), findet sich in der Rinde und den Blättern aller bitter schmeckenden Weidenarten, namentlich *Salix purpurea,* und in einigen Pappelarten. Das wässrige Dekokt der Weidenrinde wird durch Abdampfen concentrirt, und in der Siedhitze so lange mit Bleioxyd versetzt, bis die Flüssigkeit beinahe farblos gewor-

---

wenn man auch darin nicht mit H. einverstanden sein kann, dass diese Humussubstanzen, welche als Zersetzungsprodukte anderer Pflanzenbestandtheile, namentlich der Kohlenhydrate, zu betrachten sind, schon fertig gebildet in den Pflanzensäften enthalten seien. — Übrigens erinnert Herrmanns Mittheilung an eine frühere Beobachtung von Couerbe, welcher im Opium eine braune Säure aufgefunden hat, die er für identisch mit Humussäure hält.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. 19.

den ist, indem sich das Bleioxyd mit den gummösen und färbenden Theilen verbindet. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche etwas Bleioxyd aufgenommen hat, wird davon entweder durch Schwefelwasserstoff, oder durch Schwefelsäure befreit, und darauf zur Krystallisation abgedampft. Das Salicin krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Schuppen, welche bei 120° schmelzen. Löslich in 18 Th. kaltem, fast in jedem Verhältniss in kochendem Wasser; sehr leicht in Weingeist, nicht in Äther. Die Auflösungen reagiren vollkommen neutral, und werden durch kein Reagens gefällt; Goldchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine blaue Färbung. Concentrirte Schwefelsäure löst das Salicin mit rother Farbe, und lässt beim Verdünnen mit Wasser rothe Flocken fallen; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen das Salicin in Traubenzucker und einen harzartigen Körper, *Saliretin* = $C^{30}H^{15}O^{8}$. Destillirt man Salicin mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure, so bildet sich neben Kohlen- und Ameisensäure viel *Salicylwasserstoff* = $C^{14}H^{6}O^{4}$, welcher mit dem S. 69 angeführten Spiräaöl oder der spiroyligen Säure identisch ist.

Phlorrhizin = $C^{42}H^{28}O^{24}$ nach den Analysen von Mulder und Stass von Liebig *) berechnet, findet sich in der Wurzelrinde mehrerer *Pyrus*- und *Prunus*-Arten. Die genannten Rinden werden mit schwachem Weingeist bei einer Temperatur von 50—60° ausgezogen, die Lösung decantirt, durch Destillation vom grössten Theil des Weingeists befreit und der Ruhe überlassen, worauf das Phlorrhizin herauskrystallisirt, und durch Behandlung mit Thierkohle

*) Vgl. Stass in den Ann. der Pharm. XXX. 192. — Liebig ebendas. 217.

rein erhalten werden kann. Aus concentrirten Lösungen setzt sich das Phlorrhizin in feinen, seidenglänzenden, zusammengehäuften Nadeln, aus verdünnten Lösungen in langen, glatten, glänzenden, gewundenen Krystallen ab, die bei 106° ins Schmelzen gerathen, und dabei 4 At. Wasser verlieren. Es löst sich kaum in kaltem, sehr leicht in kochendem Wasser, leicht in kaltem und kochendem Weingeist, fast nicht in Äther. Die Auflösungen reagiren neutral; die wässrige Lösung wird durch basisch essigsaures Bleioxyd weiss gefällt, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phlorrhizin in der Kälte ohne Veränderung auf; verdünnte Schwefel- und Salzsäure zersetzen es in der Wärme in Traubenzucker und *Phloretin* = $C^{30}H^{15}O^{10}$, welches wenig in Wasser und Äther, leicht in Weingeist löslich ist, und aus dieser Lösung in kleinen, farblosen Blättchen von süsslichem Geschmack krystallisirt. Wird Phlorrhizin in Ammoniak gelöst und der Luft ausgesetzt, so absorbirt es Sauerstoff und färbt sich nach einander gelb, roth, purpurroth und zuletzt dunkelblau.

Cnicin = $C^{42}H^{28}O^{15}$ nach Scribe *), der bittere Bestandtheil der Cynarocephalen, namentlich des *Cnicus benedictus*, krystallisirt in farblosen, durchscheinenden, seidenglänzenden Nadeln. Es löst sich fast nicht in kaltem, leichter in kochendem Wasser, sehr leicht in Weingeist, sehr wenig in Äther. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cnicin mit blutrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Auflösung violett; concentrirte Salzsäure färbt sich, mit Cnicin zusammengebracht, augenblicklich grün,

*) Compt. rend. XV. 802. Die Darstellung des Cnicins ist nicht angegeben.

welche Farbe beim Erhitzen in Braun übergeht, während die Flüssigkeit sich trübt und ölartige Tropfen absetzt, die beim Erkalten zu einer gelben, harzartigen Substanz erstarren.

Columbin = $C^{14}H^{7}O^{4}$ nach Liebig, der bittere Bestandtheil der Columbowurzel von *Cocculus palmatus*, wird nach Wittstock *) auf folgende Weise dargestellt. Die Wurzel wird mit Weingeist von 0,835 ausgezogen, der Auszug bis auf ein Drittel abdestillirt und einige Tage der Ruhe überlassen, während welcher Zeit sich das Columbin in Form einer gelbbräunlichen, krystallinischen Masse absetzt. Durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Weingeist und Entfarben mit Thierkohle erhält man es rein. Es krystallisirt in durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, und löst sich wenig in kaltem Wasser, Weingeist und Äther, dagegen in 30 — 40 Th. kochendem Weingeist. Die Auflösungen reagiren neutral, und werden weder durch Galläpfelaufguss, noch durch Metallsalze gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Columbin zuerst orangegelb, dann dunkelroth; Zusatz von Wasser erzeugt einen rostgelben Niederschlag.

Limon oder *Limonin* = $C^{42}H^{25}O^{13}$ nach Schmidt **), der bittere Bestandtheil der Citronen- und Apfelsinenkerne, lässt sich nach Bernays ***) aus den zerstossenen Kernen durch kalten Weingeist ausziehen, und krystallisirt aus der abgedampften Tinctur in Form eines weissen krystallinischen Pulvers, dessen Gestalt sich unter dem Mikroskop als

*) Pogg. Ann. XIX. 298.

**) Ann. der Chem. u. Pharm. LI. 338.

***) Buchner's Repert. II. R. XXI. 306.

zum rhombischen System gehörig ausweist. Es ist in Wasser, Äther und Ammoniak sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kali, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder unverändert gefällt wird. Die weingeistige Lösung reagirt neutral. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe; durch Zusatz von Wasser wird es wieder unverändert niedergeschlagen. Salpetersäure und Chromsäure wirken selbst in der Hitze nicht auf das Limon ein. Die Krystalle lassen sich bis auf 200° ohne Veränderung oder erheblichen Gewichtsverlust erhitzen; bei 244° schmelzen sie zu einem gelblichen Liquidum, das beim Erstarren amorph ist, sich aber in erwärmter Essigsäure löst und beim Erkalten mit seinen ursprünglichen Eigenschaften herauskrystallisirt.

Cetrarin, der bittere Bestandtheil des isländischen Mooses, *Cetraria islandica*, lässt sich nach Herberger *) durch kochenden absoluten Alkohol aus dieser Flechte ausziehen. Nachdem der Auszug vom grössten Theil des Alkohols durch Destillation befreit worden ist, scheidet sich das Cetrarin in Körnern ab, die durch Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist, und durch Auflösen in kochendem absoluten Alkohol gereinigt werden können. Das reine Cetrarin bildet ein feines, weisses, nicht krystallinisches Pulver, welches sich wenig in kaltem, dagegen in 500 Th. kochendem Wasser, in 350 Th. kaltem und 60 Th. kochendem absoluten Alkohol, so wie in 200 Th. kaltem und 120 Th. kochendem Äther auflöst. Die Lösungen reagiren neutral. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cetrarin gelb, später braun, und löst es endlich zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die

*) Ann. der Pharm XXI. 137.

beim Verdünnen einen braunen, flockigen, in Alkalien löslichen Niederschlag fallen lässt. Concentrirte Salzsäure färbt das Cetrarin, namentlich beim Kochen, blau. Die wässrige und weingeistige Lösung des Cetrarins wird durch mehrere Metallsalze gefällt: durch Eisenchlorid roth, durch Kupferchlorid hellgrün, durch salpetersaures Silberoxyd weiss, durch Platinchlorid nach längerer Zeit lilafarben.

Quassit = $C^{20}H^{12}O^6$ nach Wiggers *), der Bitterstoff des Quassiaholzes, von *Quassia amara* und *Simaruba excelsa*, wird nach Winckler auf folgende Weise dargestellt. Das geraspelte Holz wird mit Alkohol ausgezogen, die Tinctur zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und zur Trockne abgedampft, das rückständige Extract mit absolutem Alkohol erschöpft, wiederum zur Trockne verdampft und mit Wasser ausgezogen. Die wässrige, durch Thierkohle entfärbte Lösung liefert beim Abdampfen farblose, undurchsichtige Prismen, welche in Wasser, leichter noch in Weingeist, fast nicht in Äther löslich sind. Die Lösungen reagiren neutral. Die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure, aber nicht durch Metallsalze, selbst nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Quassit unverändert, in der Hitze tritt Zersetzung ein.

Lupulit, das Hopfenbitter von *Humulus Lupulus*, erhält man aus dem Hopfenstaub durch Ausziehen mit Alkohol, Vermischen mit Wasser, Abdestilliren des Alkohols, Verdünnen der rückständigen Lösung mit Wasser, Abfiltriren vom abgeschiedenen Harz, Sättigen der freien Säure mit Kalk, Abdampfen, Digestion des Rückstandes mit Äther, um den Rest des

*) Ann. der Pharm. XXI. 40.

Harzes zu entfernen, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Abdampfen. Der reine (?) Lupulit bildet eine weisse, undurchsichtige Masse; im weniger reinen Zustand ist er rothgelb und durchscheinend, und löst sich schwer in kaltem, in 20 Th. kochendem Wasser, leicht in Weingeist, fast nicht in Äther. Die wässrige Lösung reagirt neutral, wird durch kein Reagens gefällt, und bedeckt sich beim Abdampfen mit einer braunen Haut, welche an den Rändern zu Tropfen schmilzt, die beim Erkalten zu einer braunen, spröden Masse erstarren.

Senegin (Polygalin, Polygalasäure, Isolusin) = $C^{10}H^8O^5$ nach Quevenne *), ein Bestandtheil der Wurzeln von *Polygala Senega* und *virginica*. Zur Darstellung des Senegins wird das alkoholische Extract der Wurzel mit Äther ausgezogen, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol gefällt. Das abgeschiedene Senegin wird auf die gewöhnliche Weise gereinigt, und bildet dann ein weisses, unkrystallinisches Pulver von scharfem, kratzendem Geschmack, welches sich leicht in Wasser, besonders in heissem, weniger in Weingeist, nicht in Äther löst, und dessen wässrige, beim Schütteln stark schäumende Lösung durch Galläpfelaufguss und essigsaures Bleioxyd, aber durch kein anderes Metallsalz gefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Senegin anfangs gelb, löst es aber später mit rother, in Violett übergehender Farbe, welche zuletzt unter Bildung eines grauen Niederschlags verschwindet. Mit Salzsäure quillt das Senegin in der Kälte zu einer gallertartigen Masse auf, wodurch sich das Senegin von dem nahestehenden Saponin unterscheidet.

*) Ann. der Pharm. XX. 34. und XXVIII. 248.

Saponin = $C^{10}H^{9}O^{6}$ nach Bussy *), beschränkt sein Vorkommen nicht auf die Wurzel von der *Saponaria officinalis*, nach welcher Pflanze es benannt worden ist, sondern findet sich auch in der Wurzel von *Gypsophila Struthium*, in den Rosskastanien, und scheint sich überhaupt auf manche Pflanzentheile zu erstrecken, deren Abkochungen die Eigenschaft besitzen, beim Schütteln stark zu schäumen. Man bereitet das Saponin am einfachsten aus der Seifenwurzel durch Auskochen mit Alkohol, aus welchem sich das Saponin beim Erkalten freiwillig absetzt. Das Saponin bildet ein weisses, unkrystallinisches Pulver, welches scharf schmeckt, und mit Wasser eine trübe, beim Schütteln stark schäumende Auflösung giebt. In Weingeist löst sich das Saponin um so weniger, je concentrirter derselbe ist; in Äther gar nicht. Barytwasser und basisch essigsaures Bleioxyd erzeugen in der wässrigen Lösung weisse Niederschläge. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich, wie das Senegin (s. dieses).

Smilacin (Pariglin, Salsaparin) = $C^{15}H^{13}O^{5}$ nach Petersen **), findet sich in der Sassaparillwurzel, welche von mehreren *Smilax*-Arten, namentlich von *S. medica, officinalis* und *syphilitica* abgeleitet wird. Die Darstellung geschieht auf ähnliche Weise, wie die des Columbins (s. o.). Es krystallisirt in feinen, strahlig gruppirten Nadeln, welche sich fast nicht in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, noch leichter in Alkohol und Äther lösen. Die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln, schmeckt eckelhaft bitter, und reagirt neutral. Concentrirte

*) Ann. der Pharm. VII 171.

**) Ann. der Pharm. XV. 74. — Vgl. ferner Thubeuf ebendas. XIV. 76.

Schwefelsäure löst das Smilacin anfangs mit rother Farbe, die bald in Violett und endlich in Gelb übergeht, und beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung eines Niederschlags verschwindet. Die salzsaure Lösung wird in der Wärme weinroth und gallertartig. Alkalien lösen das Smilacin auf, und lassen es beim Neutralisiren wieder unverändert fallen.

Aesculin (Polychrom, Schillerstoff) = $C^{16}H^{9}O^{10}$ nach Trommsdorff d. j. *), ist diejenige Substanz, welche das Schillern der Abkochungen mancher Pflanzentheile, z. B. der Rosskastanienrinde, veranlasst. Aus der genannten Rinde erhält man es durch Auskochen mit Alkohol, Abdestilliren des grössten Theils des Alkohols, und freiwilliges Verdunsten des Rückstandes. Das nach einigen Wochen herauskrystallisirte Aesculin wird durch Waschen mit kaltem Wasser, und wiederholtes Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Weingeist gereinigt, und bildet alsdann ein Haufwerk von feinen, farblosen Nadeln. Es löst sich in 600 Th. kaltem und 13 Th. kochendem Wasser, auch in Alkohol, kaum in Äther. Das Schillern der wässrigen Lösung ist selbst noch dann wahrnehmbar, wenn dieselbe auch nur $\frac{1}{1500000}$ Aesculin enthält, und wird durch Zusatz von Alkalien und neutralen Salzen vermehrt, durch Säuren aber vernichtet. Metallsalze fällen die Aesculinlösung nicht.

Olivil = $C^{14}H^{9}O^{5}+HO$ nach Sobrero **), macht ungefähr den dritten Theil des aus den Stämmen von *Olea europaea* ausfliessenden Gummis aus. Kocht man das gepulverte Gummi mit Weingeist aus, und filtrirt die heisse Lösung, so scheidet sich bei einem gewissen Punkt des Erkaltens der grösste Theil des

*) Ann. der Pharm. XIV. 189 und 205.

**) Journ. f. pract. Chem. XXIX. 479.

Olivils in Form eines weissen, unkrystallinischen Pulvers aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist erhält man es in kleinen, weissen, strahligen Nadeln, die bei 120° schmelzen, und erstarrt beim Erkalten zu einer rissigen, harzartigen Masse, deren Schmelzpunkt jetzt bei 70° liegt. Versetzt man das Olivil durch Auflösen in Weingeist und Erkaltenlassen wieder in den krystallisirten Zustand, so nimmt es auch seinen vorigen Schmelzpunkt (120°) an. Das Olivil löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist, nicht in Äther. Die wässrige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd weiss gefällt (= $PbO+C^{14}H^{9}O^{5}$). Concentrirte Schwefelsäure verkohlt das Olivil sogleich; Alkalien lösen es ohne Veränderung auf. Das Olivil besitzt einen reizenden, bitter-süsslichen Geschmack.

Santonin (Cinin, Santonsäure) = $C^{5}H^{3}O$ nach Ettling, ein Bestandtheil des s. g. Wurmsamens, *sem. Santonici*, welcher von verschiedenen *Artemisia*-Arten, namentlich *A. Vahliana* und *pauciflora*, abgeleitet wird. Trommsdorff d. j. *) giebt folgende Methode zur Darstellung des Santonins an. Der gepulverte Wurmsame wird mit trocknem Kalkhydrat gemengt und wiederholt mit Branntwein in der Digestionswärme ausgezogen; die Auszüge, die eine Verbindung von Santonin mit Kalk enthalten, werden bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt, filtrirt, nochmals bis auf die Hälfte abgedampft, und noch warm mit überschüssiger Essigsäure versetzt. Beim Erkalten setzt sich das Santonin, verunreinigt durch ein braunes Harz, in federförmigen Krystallen ab, welche durch Waschen mit Alkohol u. s. w. gereinigt werden. Das reine Santonin krystallisirt in farblosen, durchsichti-

*) Ann. der Pharm. XI. 190.

gen, glänzenden, rectangulären Oktaedern, welche sich am Licht bald gelb färben und dabei Risse bekommen. Diese Veränderung erleidet das Santonin eben so wohl im luftleeren Raum, wie unter Wasser, Weingeist, und beim Zutritt der Luft. Bei 136° schmilzt es; bei etwas höherer Temperatur sublimirt es sich unverändert in farblosen Nadeln; wird die Temperatur zu hoch gesteigert, so erhält man ein gelbes, unkrystallinisches Sublimat. Das Santonin löst sich in 5000 Th. kaltem und 250 Th. kochendem Wasser, in 43 Th. kaltem und 3 Th. kochendem Alkohol von 0,848 spec. Gew., in 75 Th. kaltem und 42 Th. kochendem Äther. Die Lösungen reagiren neutral. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Santonin ohne Färbung oder sonstige Veränderung; in der Hitze tritt Zersetzung ein. Mit den Alkalien und mehreren schweren Metalloxyden verbindet sich das Santonin und bildet damit zum Theil krystallisirbare Verbindungen, die indessen durch eine so schwache Verwandtschaft zusammengehalten werden, dass sich ihre gesättigten Lösungen schon in der Siedhitze zersetzen. Übergiesst man Santonin mit Kali und schwachem Weingeist, so färbt sich das Santonin anfangs carminroth; nach erfolgter Vereinigung beider verschwindet diese Farbe. Wendet man zu diesem Versuch am Licht gelb gewordenes Santonin an, so tritt eine gelbe Färbung ein, auch ohne Zusatz von Weingeist. Zersetzt man die Auflösung des gelben Santonins in Alkalien durch eine Saure, so scheidet sich wiederum weisses Santonin mit unveränderten Eigenschaften ab; während aus der weingeistigen Lösung des gelben Santonins durch Verdünnen mit Wasser ein weisses Santonin gefällt wird, welches beim Behandeln mit Kali und Weingeist die oben angeführte Farbenerscheinung nicht zeigt. Dem-

nach scheint das Santonin in drei verschiedenen isomerischen Zuständen aufzutreten.

Peucedanin = C^4H^2O nach Erdmann, lässt sich aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* auf ähnliche Weise, wie das Columbin darstellen *). Es krystallisirt in kleinen, glänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 60° schmelzen, und beim Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse erstarren; löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist, auch in Äther. Die Lösungen reagiren neutral. Ausser von Salpetersäure wird es von anderen concentrirten Säuren nicht angegriffen; dagegen wird es leicht von Alkalien aufgenommen, und durch Säuren wiederum unverändert gefällt. Die weingeistige Lösung des Peucedanins wird durch eine gleiche Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt.

Lactucin bildet wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil des Lactuarium's, des eingetrockneten Milchsaftes von mehreren *Lactuca*-Arten, namentlich von *L. sativa, virosa, Scariola* und *altissima.* Nach Walz **) erhält man diesen Stoff durch Ausziehen des Lactucarium's mit einem Gemisch von Weingeist und $\frac{1}{50}$ concentrirtem Essig, Fällen des mit Wasser verdünnten Auszugs mit basisch essigsaurem Bleioxyd, Verdampfen des, vom überschüssig hinzugesetzten Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreiten Filtrats mit Alkohol, Abdampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Äther, welcher beim freiwilligen Verdunsten das Lactucin in feinen, verworrenen, gelbgefärbten Nadeln und Blättchen von stark bitterem Geschmack absetzt. Im ganz reinen Zustand

*) Vgl. Schlatter in den Ann. der Pharm. V. 201.

**) Ebendas. XXXII. 99.

ist das Lactucin farblos und ohne merklichen Geschmack *). Es löst sich in 80 Th. kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Äther. Die Lösungen reagiren neutral und werden durch kein Reagens gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Lactucin braun; Essigsäure löst es leichter, als Wasser.

Elaterin (Momordicin) = C^4H^3O nach der Analyse von Zwenger **), ein Bestandtheil der Eselsgurken, der Früchte von *Momordica Elaterium*. Beim Klären des frisch ausgepressten Saftes der Eselsgurken setzt sich ein stärkmehlreicher Bodensatz ab, welcher im Handel unter dem Namen *Elaterium album* vorkommt, während der eingetrocknete Saft selbst den Namen *Elaterium nigrum* führt. Aus dem ersteren erhält man das Elaterin durch Auskochen mit absolutem Weingeist, Abdampfen und Verdünnen mit Wasser, wobei sich ein grünlich weisses Pulver, unreines Elaterin, absetzt. Durch Waschen mit Äther und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man das reine Elaterin in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln, welche bei 200° schmelzen, und beim Erkalten zu einer gelblichen, unkrystallinischen, rissigen Masse erstarren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, schwer in Äther; die Auflösungen reagiren neutral. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe; Wasser fällt aus der Auflösung eine dunkelbraune Materie. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht gelöst.

---

*) Von der Farb- und Geschmacklosigkeit des reinen Lactucins überzeugte ich mich durch eine Probe, welche ich der Güte des Herrn Merck verdanke

**) Ann. der Chem. u. Pharm XLIII. 359.

Meconin = $C^{10}H^5O^4$ nach Couerbe *), findet sich in sehr geringer Menge im Opium, und wird aus der schwarzen ammoniakalischen Mutterlauge, aus welcher das Thebain (s. dieses) gefällt worden ist, durch Ausziehen mit Äther, Abdampfen der filtrirten Lösung, Auflösen in heissem Wasser, Entfärben durch Thierkohle, und Erkaltenlassen gewonnen. Es krystallisirt in feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 90° schmelzen, und dann wieder erst bei 75° erstarren. Es löst sich in 265 Th. kaltem und 19 Th. kochendem Wasser, schmilzt aber vor der Auflösung zu ölartigen Tropfen; ferner in Alkohol und Äther. Die Lösungen reagiren neutral; die wässrige Lösung wird durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. Concentrirte Schwefelsäure, die mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt worden ist, löst das Meconin zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erwärmen und Verdunsten eine dunkelgrüne Farbe annimmt; Zusatz von Weingeist ändert die Farbe in Rosenroth um; nach dem Verdampfen des Weingeists kommt die grüne Farbe wieder zum Vorschein. Fixe ätzende Alkalien lösen das Meconin leichter, als Wasser; Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Picrotoxin (Cocculin) = $C^{12}H^7O^5$ nach Pelletier und Couerbe **), der giftige Bestandtheil der Kockelskörner von *Menispermum Cocculus*, wird aus

*) Ann. der Pharm. V. 180.

**) Ann. der Pharm. X. 183. — Nach einer vorläufigen Mittheilung (Liebig's organ. Chem. in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie, S. 335) will Francis einen geringen Stickstoffgehalt (0,75 — 1,30 p. C.) im Picrotoxin aufgefunden haben, während Regnault (Ann. der Pharm. XXIX. 316) die Analyse von Pelletier und Couerbe bestätigt hat. In keinem Fall gehört das Picrotoxin zu den Alkaloiden, da ihm alle basischen Eigenschaften abgehen.

den entschälten und durch Pressen vom grössten Theil des fetten Oels befreiten Körnern erhalten, wenn man dieselben mit Weingeist auszieht, abdampft, den Rückstand mit Wasser auskocht, und, nachdem das abgeschiedene fette Oel entfernt worden ist, erkalten lässt. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist schiesst das Picrotoxin in farblosen, durchsichtigen, seidenglänzenden Prismen an. Es löst sich in 130 Th. kaltem und 25 Th. kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Äther. Die Lösungen reagiren neutral, und werden weder durch Galläpfelaufguss, noch durch Metallsalze gefällt, ausser dass basisch essigsaures Bleioxyd in der wässrigen Lösung eine leichte weisse Trübung verursacht. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Picrotoxin in der Kalte allmälig gelb und dann roth, in der Wärme tritt Verkohlung ein. Verdünnte Säuren (mit Ausnahme der Essigsäure) vermehren die Löslichkeit desselben in Wasser nicht merklich, und lassen, wenn sie in der Wärme gesättigt sind, das Picrotoxin unverändert herauskrystallisiren. Dagegen lösen die Alkalien das Picrotoxin in grosser Menge; auch soll das Picrotoxin mit einigen, namentlich organischen, Basen krystallisirbare Verbindungen eingehen.

Imperatorin = $C^{24}H^{12}O^4$ nach Döbereiner d. j. *), wird nach Wackenroder aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* durch Äther ausgezogen, worauf sich nach Verflüchtigung des Äthers unreines Imperatorin abscheidet. Durch wiederholte Krystallisation aus Äther, und endlich aus heissem Weingeist erhält man das Imperatorin in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, geschoben vierseitigen Prismen von brennendem pfefferartigen Geschmack. Es

*) Ann. der Pharm. XXVIII 288.

schmilzt bei 75°, und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in 13 Th. Alkohol, noch leichter in Äther. Die Lösungen reagiren neutral. Concentrirte Schwefelsäure löst das Imperatorin mit rothbrauner Farbe; die Lösung wird durch Wasserzusatz weiss gefällt. Zu den Alkalien hat das Imperatorin geringe Verwandtschaft: Ammoniak nimmt nur wenig davon auf; Ätzkali wirkt in der Kälte ebenfalls wenig lösend, besser in der Hitze, und lässt es auf Zusatz von Säuren unverändert wieder fallen. Mit Iod erzeugt das Imperatorin eine braunrothe Verbindung, welche das Iod aber in der Wärme wieder entweichen lässt.

Asparagin (Asparamid, Althäin) = $N^2C^8H^8O^6 + 2HO$ nach Liebig *), lässt sich aus verschiedenen Pflanzen, aus der Althäawurzel, *Althaea officinalis*, den Spargelsprossen, *Asparagus officinalis*, der Wurzel von *Symphytum officinale* und *Glycyrrhiza glabra*, aus den Kartoffeln und wahrscheinlich noch aus mehreren anderen Pflanzen gewinnen. Es ist indessen noch keineswegs entschieden, ob dieser Stoff schon fertig gebildet in den genannten Pflanzen enthalten ist, oder vielmehr erst durch einen Gährungsprocess, wie Wittstock und Régimbeau behaupten, gebildet wird, obgleich die erstere Annahme am wahrscheinlichsten ist. Aus der Althäawurzel erhält man das Asparagin durch Ausziehen mit kaltem Wasser, Filtriren und Abdampfen des Auszugs, worauf sich nach einiger Zeit körnige Krystalle abscheiden, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Es bildet farblose, durchsichtige, glänzende Oktaeder oder sechsseitige Säulen, die zum rhombischen System ge-

*) Liebig in Pogg Ann. XXXI. 220. — Vgl. Pelouze und Boutron-Charlard ebendas. XXVIII 184.

hören; löst sich in 58 Th. kaltem Wasser, leichter in Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Äther. Bei 100 — 120° zerfällt es unter Verlust seines Krystallwassers zu einem weissen Pulver. Bei der Einwirkung von Alkalien und starken Säuren zerfällt das Asparagin in der Wärme in Ammoniak und *Asparaginsäure (Aspartsäure)* = $NC^8H^5O^6+2HO$ = $N^2C^8H^8O^6+2HO-H^3N$, welche in farblosen, perlmutterglänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen krystallisirt. Aus diesem Grunde rechnen Pelouze und Boutron-Charlard das Asparagin zu der weiter unten abzuhandelnden Gruppe der *Amide*. —

Amygdalin = $NC^{40}H^{27}O^{22}+6HO$ nach Wöhler und Liebig *), ein Bestandtheil der bitteren Mandeln, der Pfirsichkerne, der Beeren des Kirschlorbeerbaums, *Prunus Laurocerasus*, und wahrscheinlich mehrerer anderen bitter schmeckenden Pflanzentheile der Familie der Rosaceen. Aus den bitteren Mandeln erhält man das Amygdalin auf folgende Weise. Die bitteren Mandeln werden durch starkes Auspressen von fettem Oel befreit, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, der Auszug heiss colirt und der Ruhe überlassen, wobei sich eine Schicht von fettem Oel auf dem Boden des Gefässes ansammelt. Die klare weingeistige Lösung wird abgehoben, so lange destillirt, als noch Weingeist übergeht, und wiederum heiss colirt. Die nach 24 Stunden zu einem krystallinischen Brei erstarrte Masse wird durch Abtropfen und Auspressen zwischen Fliesspapier von anhängendem fetten Oel befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt. Aus der weingeistigen Lösung setzt sich das Amygdalin in seidenglänzen-

*) Pogg. Ann XLI. 345.

den Schuppen ab; aus einer bei 40° gesättigten wässrigen Auflösung krystallisirt es in grossen, durchsichtigen, glänzenden Prismen. In Äther ist das Amygdalin unauflöslich. Bei der Behandlung mit kaustischen Alkalien zerfällt es in Ammoniak und Amygdalinsäure = $C^{40}H^{26}O^{24}+HO = NC^{40}H^{27}O^{22}+3HO-H^3N$, welche eine farblose, durchsichtige, unkrystallinische, zerfliessliche Masse bildet. —

Gentisin, ein geschmackloser, und daher wohl von Gentianin, dem bittern Princip, zu unterscheidender Bestandtheil der Enzianwurzel von *Gentiana lutea,* lässt sich nach Lecomte *) aus dem mit Alkohol von 0,816 bereiteten Extract der Wurzel durch Ausziehen mit Wasser, Auflösen des getrockneten Rückstandes in kochendem Alkohol, Waschen der beim Erkalten gebildeten Krystalle mit Äther, und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol darstellen. Das Gentisin bildet schwefelgelbe, seidenglänzende, vollkommen geschmacklose Nadeln, welche in 5000 Th. kaltem Wasser, 500 Th. kaltem und 90 Th. kochendem Alkohol, und 2000 Th. Äther löslich sind. Die Lösungen reagiren neutral. Concentrirte Säuren wirken schwer darauf ein, verdünnte lösen es, ohne Verbindungen damit einzugehen. Dagegen vereinigt sich das Gentisin mit Alkalien zu goldgelben, krystallisirbaren Verbindungen. Es wird bei 250° noch nicht zersetzt; bei 300° schmilzt es, und während der grösste Theil zerstört wird, sublimirt sich ein kleiner Theil unverändert. — In der wässrigen Lösung, welche bei der oben erwähnten Behandlung des alkoholischen Extracts der Enzianwurzel gewonnen wird, ist der bittere Bestandtheil der Wurzel neben Zucker und

*) Ann. der Pharm. XXV. 200. — Vgl. Trommsdorff ebendas. XXI 134.

anderen Stoffen enthalten. Dulk hat daraus den reinen Bitterstoff oder das

Gentianin auf folgende Weise zu isoliren gesucht. Nachdem der Zucker durch Gahrung zerstört worden war, wurde die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, das Filtrat entweder mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, oder mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak in geringem Überschuss versetzt, der entstandene gelbe Niederschlag schnell ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgepresst, wiederum mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das abgedampfte Filtrat wurde nochmals in Weingeist gelöst, filtrirt und abgedampft, worauf eine klare, braungelbe, hygroskopische, stark bittere, leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol lösliche Substanz zurückblieb, welche Dulk für den reinen Bitterstoff der Enzianwurzel hält.

Rhabarberin (Rhabarbersäure), ein Bestandtheil der Rhabarberwurzel, von *Rheum palmatum* und *undulatum*, welcher in einem ähnlichen Verhältniss zum Rhabarberbitter, Rhein, wie das Gentisin zum Gentianin, zu stehen scheint. Nach Brandes *) erhält man das Rhabarberin am einfachsten durch Ausziehen der Wurzel mit Äther und Wiederauflösen der aus dem Äther angeschossenen Krystalle in heissem Weingeist. Das Rhabarberin bildet kleine, körnige Krystalle, oder ein krystallinisches Pulver von hochgelber Farbe, und ohne allen Geschmack. Es löst sich in ungefähr 1000 Th. kaltem und 60 Th. heissem Wasser, in 140 Th. kaltem und 112 Th. kochendem absoluten Alkohol, und in ungefähr 300 Th. Äther. Die Lösungen reagiren neutral. Concentrirte Schwefelsaure bildet mit dem Rhabarberin eine dunkelrothe,

*) Ann der Pharm IX. 86. und XXXII. 280.

später violette Lösung, welche in der Hitze blau wird. Die Alkalien lösen es mit dunkelrother Farbe. In der Wärme schmilzt es zu einer orangegelben Flüssigkeit, und verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt in gelben Dämpfen, die sich zu einem gelben, krystallinischen Sublimat verdichten.

Rhein, der bittere Bestandtheil der Rhabarber, dessen Darstellung nach Dulk *) am unten citirten Ort angegeben ist, bildet eine rothgelbe, zähe, hygroskopische Masse, welche wie Rhabarber riecht und schmeckt, und in Wasser, Weingeist und Äther löslich ist. —

Das Gentisin und Rhabarberin, die wegen ihres Zusammenhangs mit dem Gentianin und Rhein gemeinschaftlich mit diesen abgehandelt worden sind, gehören streng genommen zu den Farbstoffen.

Zwölftes Kapitel.

Farbstoffe.

Nach den Untersuchungen von Preisser **) gehen die vegetabilischen Farbstoffe aus gewissen anderen Verbindungen, die in den jungen Pflanzen und im Innern des Gewebes, welches nicht der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, im farblosen Zustand enthalten sind, durch Sauerstoff-Aufnahme hervor, und je nachdem dieser Oxydationsakt in grösserem oder geringerem Maasse stattfindet, entstehen die verschiedenen Farbstoffe, welche oftmals in ein und derselben Pflanze

*) Ann. der Pharm. XXXII. 278.

**) Journ. f. pract. Chem. XXXII. 126.

angetroffen werden. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung, dass die Farbstoffe als Oxydationsstufen an sich ungefärbter Radikale zu betrachten sind, liegt darin, dass sich die Farbstoffe durch Einwirkung solcher Körper, welche ihnen Sauerstoff entziehen, in ihre ungefärbten Radikale umwandeln lassen, und dass wiederum diesen letzteren durch verschiedene Oxydationsprocesse die frühere Farbe zurückgegeben werden kann.

Die allgemeine Darstellungsmethode der reducirten Farbstoffe oder ungefärbten Radikale schreibt Preisser auf folgende Weise vor. Die gefärbte Substanz wird je nach den Löslichkeitsverhältnissen ihres Farbstoffs mit Wasser, Weingeist oder Äther ausgezogen. Die erhaltene Flüssigkeit wird darauf mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Bleioxydhydrat geschüttelt, wobei sich das Bleioxyd mit dem Farbstoff zu einem unauflöslichen Lack verbindet. Der ausgewaschene Lack wird mit einer hinreichenden Menge Wasser angerührt, und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei der Schwefelwasserstoff eine doppelte Wirkung ausübt, indem ein Theil desselben mit dem Bleioxyd durch doppelte Wahlverwandtschaft Schwefelblei und Wasser bildet, während ein anderer Theil mit dem abgeschiedenen Farbstoff in Wechselwirkung tritt, und unter Abscheidung von Schwefel und gleichzeitiger Bildung von Wasser eine partielle Desoxydation des Farbstoffs verursacht. Endlich wird die heiss filtrirte Flüssigkeit entweder unter der Luftpumpe, oder in einigen Fällen bloss an freier Luft abgedampft.

Bei diesem Verfahren werden die meisten reducirten Farbstoffe in krystallisirter Form gewonnen. Der Luft ausgesetzt färben sich die reducirten Farbstoffe, besonders im feuchten Zustand oder in aufgelöster

Form, bald mehr, bald weniger schnell, bis die Farbe ein Maximum erreicht hat, wo dann in der Regel bei fortgesetzter Einwirkung von Luft und Licht allmälig wieder Entfärbung eintritt, welche mit einer vollständigen Zerstörung des Farbstoffs verbunden ist, und mithin keine Regeneration desselben zulässt. Die Rückkehr der reducirten Farbstoffe in den gefärbten Zustand wird durch Gegenwart von Alkalien, namentlich von Ammoniak, sehr beschleunigt, und in einigen Fällen sogar bedingt. Diese Wirkung der Alkalien erklärt sich aus dem Umstand, dass die reducirten Farbstoffe zwar schon saure Eigenschaften besitzen, indem sie nicht allein sauer reagiren, sondern auch feste Verbindungen mit den Basen eingehen, in dieser Beziehung aber hinter den oxydirten Farbstoffen zurückstehen, so dass die beschleunigte Bildung dieser letzteren dem disponirenden Einfluss der Alkalien zuzuschreiben ist. Andererseits befördern auch manche sauerstoffreiche Körper diese Oxydation; namentlich ist die Chromsäure (oder das saure chromsaure Kali) dazu geeignet, indem sie leicht unter Verlust von Sauerstoff in Chromoxyd (vgl. Th. I. S. 177) übergeht, also nicht allein Sauerstoff an den reducirten Farbstoff abtritt, sondern auch dem oxydirten Farbstoff eine Basis, mit welcher sich derselbe zu einem unlöslichen Lack vereinigt, darbietet.

Zur unterscheidenden Bezeichnung der Farbstoffe und ihrer ungefärbten Radikale wählt Preisser für erstere die Endung *eïn*, und für letztere die Endung *in*, so dass z. B. *Brasilein* den rothen Farbstoff des Brasilienholzes, und *Brasilin* das farblose Radikal desselben bezeichnet *).

*) Da diese Namen leicht mit einander verwechselt werden können, und überdies die Endung eïn nicht sehr wohlklin-

1. *Rothe Farbstoffe.*

Brasilin = $C^{18}H^7O^6$ nach Preisser, wird aus dem Brasilien- oder Fernambukholz, welches von verschiedenen Arten der Gattung *Caesalpinia* abstammt, nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellt. Es krystallisirt in kleinen, farblosen, wie es scheint, rechtwinkligen Prismen, welche nicht flüchtig sind, süsslich, hinterher etwas bitter schmecken, und sich in Wasser, Weingeist und Äther lösen. Die wässrige Lösung erhält sich eine Zeit lang unverändert, wird später gelb und an den Rändern roth. Diese Veränderung tritt beim Sieden viel schneller ein, so dass man beim Abdampfen eine Menge seidenglänzender, rother Nadeln von *Brasilein* = $C^{18}H^7O^7$ erhält. Schwefelsäure löst das Brasilin unter gelber Färbung auf, schwärzt sich aber bald darauf; verdünnte Salpetersäure röthet es lebhaft; gepulverte Chromsäure (oder saures chromsaures Kali) erzeugt in einer concentrirten Brasilinlösung ein lebhaftes Aufbrausen, Ameisensäure entweicht, die Flüssigkeit färbt sich rothbraun, und setzt nach einiger Zeit einen dunkel carmoisinrothen Lack, eine Verbindung von Brasilein mit Chromoxyd, ab. Goldchlorid und salpetersaures Silberoxyd werden beim Kochen mit Brasilin reducirt. Essigsaures Bleioxyd erzeugt einen gelblichweissen Niederschlag, Brasilin-Bleioxyd, welcher sich beim Trocknen an der Luft bräunt, und dabei in Brasilein-Bleioxyd übergeht; das erstere entspricht der Formel $PbO+2C^{18}H^7O^6$, das letztere der Formel $PbO+C^{18}H^7O^7$.

---

gend ist, so wäre es vielleicht zweckmässiger, den eigentlichen Farbstoff durch die, dem Munde des Chemikers geläufige Vorsylbe *Oxy* von seinem Radikal zu unterscheiden, so dass z. B. Oxybrasilin für Brasilein gesetzt würde.

Carthamin = $C^{26}H^{9}O^{5}$ nach Preisser, lässt sich aus dem s. g. *Saflor*, den Blüthen von *Carthamus tinctoria*, nach der allgemeinen Methode darstellen, nur dass zum Ausziehen der Blüthen Wasser, das durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron leicht alkalisch gemacht ist, angewendet wird. Es bildet kleine, weisse, prismatische Nadeln von scharf bitterem Geschmack; ist nicht flüchtig, und wenig in Alkohol, noch weniger in Wasser löslich. Verdünnte Säuren lösen es ohne Färbung; concentrirte Schwefelsäure schwärzt sich nach einiger Zeit. Alkalien, unter dem Zutritt der Luft mit Carthamin zusammengebracht, bewirken anfangs eine gelbe, später eine rosenrothe Auflösung, aus welcher Citronensäure rothe Flocken von *Carthamein* = $C^{26}H^{9}O^{7}$ fällt. Essigsaures Bleioxyd fällt die Carthaminlösung weiss, welche Farbe allmälig durch Gelb in Rosenroth übergeht.

Haematoxylin = $C^{40}H^{17}O^{15}+8HO$ nach Erdmann *), ein Bestandtheil des Blauholzes von *Haematoxylon campechianum*, wird aus dem im Handel vorkommenden Blauholzextract auf folgende Weise dargestellt. Das gepulverte Extract wird mit Quarzsand gemengt, um das Zusammenbacken zu verhüten, mit dem 5—6fachen Volumen Äther kalt ausgezogen, die klare Auflösung abdestillirt, und der mit Wasser vermischte Rückstand der Krystallisation überlassen. Die nach einigen Tagen gebildeten Krystalle werden mit kaltem Wasser abgespült und durch Auspressen zwischen Fliesspapier gereinigt. Das Hämatoxylin krystallisirt in blassgelben, durchsichtigen, stark glänzenden, schiefen rectangulären Säulen, schmeckt intensiv süssholzartig, ist nicht flüchtig, verliert zwi-

*) Journ. f pract. Chem. XXVI. 193.

schen 100 — 120° sein Krystallwasser, und löst sich langsam in kaltem Wasser, auch in Weingeist und Äther. Säuren verhalten sich ziemlich indifferent gegen Hämatoxylin, mit Ausnahme derjenigen, welche Sauerstoff an dasselbe abtreten. Die Alkalien haben unter dem Zutritt der Luft eine rasche Oxydation, welche von Farbenwechsel begleitet ist, zur Folge; Kali färbt die Auflösung sogleich veilchenblau, welche Farbe durch Purpurroth in Braun übergeht; Ammoniak löst das Hämatoxylin bei Luftabschluss unverändert mit purpurrother Farbe; an der Luft nimmt die Lösung Sauerstoff auf, wird endlich fast undurchsichtig schwarzroth, und giebt dann mit Essigsäure einen rostfarbenen Niederschlag von *Hämatein* = $C^{40}H^{15}O^{16}$? welcher beim Trocknen dunkelgrün, metallisch glänzend wird, in dünnen Schichten aber roth durchscheint, und immer ein rothes Pulver giebt. Das Hämatein ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich, ebenfalls in Alkohol, wenig in Äther. Essigsaures Bleioxyd fällt die Hämatoxylinlösung weiss; der Niederschlag wird beim Trocknen unter Sauerstoffaufnahme dunkelblau. Salpetersaures Silberoxyd wird von Hämatoxylin augenblicklich reducirt: die über dem metallischen Silber stehende Flüssigkeit ist gelb.

Santalin wird aus dem Sandelholz von *Pterocarpus santalinus* durch Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wird auf $\frac{2}{3}$ abdestillirt, und alsdann weiter behandelt, wie oben S. 178 angegeben ist. Die Abdampfung muss unter der Luftpumpe geschehen. Es bildet ein weissliches, krystallinisches Pulver, das in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. Die Lösungen färben sich an den Rändern roth; eine an der Luft gekochte Santalinlösung setzt beim Erkalten rothe Nadeln von *Santalein* ab. Verdünnte Säuren lösen

das Santalin mit rother Farbe; Alkalien rufen ebenfalls schnell eine rothe Färbung hervor.

Carmin, ein Bestandtheil der Cochenille, jedoch auch der Kermesbeere, *Coccus ilicis*, und wahrscheinlich auch in anderen Coccus-Arten. Zur Gewinnung des Carmins wird die Cochenille zuerst durch Äther von Fett befreit, und darauf mit Wasser ausgekocht u. s. w. Das Carmin krystallisirt in farblosen Nadeln von eckelhaftem Geschmack, und löst sich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther. Die wässrige Lösung setzt beim Kochen rothe Flocken von *Carmein* ab. Mineralsäuren lösen das Carmin mit rother Farbe; Alkalien färben es augenblicklich rothviolett. Essigsaures Bleioxyd fällt die Carminlösung weiss; der Niederschlag wird an der Luft blauviolett. — Nach einer älteren Analyse von Pelletier ist das Carmein $= NC^{32}H^{26}O^{20}$; den Stickstoffgehalt bestätigt auch Preisser, welcher fand, dass das Carmein in der Hitze ammoniakalische Produkte liefert.

Ausser den vorstehenden rothen Farbstoffen sind noch mehrere andere *vor* dem Bekanntwerden von Preisser's Untersuchungen, und daher ohne Berücksichtigung des allgemeinen Gesichtspunkts, durch welchen Preisser Einheit in diese Gruppe gebracht hat, untersucht worden, und bedürfen mithin einer Revision. Zu den wichtigsten Vorarbeiten für die Chemie der Farbstoffe gehören Kane's *Beiträge zur chemischen Geschichte der Orseille und des Lackmus* *), weil der Verfasser am Schlusse seiner Arbeit an mehreren Farbstoffen die Eigenschaft, durch reducirende Körper entfärbt zu werden, nachweist. Als Beispiel diene das

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. 25 — 76.

Azolitmin = $NC^{18}H^{10}O^{10}$, welches den Hauptbestandtheil des Lackmus ausmacht. Zur Darstellung dieses Körpers wird fein zerriebenes Lackmus mit Wasser ausgekocht, der mit Wasser angerührte Rückstand so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, und die rothe Masse stark sauer reagirt, darauf vollkommen ausgewaschen, und die getrocknete Masse so lange mit Weingeist ausgekocht, bis dieser nichts mehr auflöst. Der ungelöste Rückstand wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgekocht, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft, wobei sich das Ammoniak grösstentheils verflüchtigt, und endlich mit etwas Salzsäure und zuletzt mit Wasser gewaschen. Das auf diesem Wege gewonnene Azolitmin bildet ein braunrothes, unkrystallinisches Pulver, welches in Wasser schwer, in Äther und Weingeist gar nicht löslich ist. In ammoniakhaltigem Wasser löst es sich leicht, und bildet damit eine blaue Flüssigkeit. Die Entfärbung des Azolitmins lässt sich auf mehrfache Weise bewerkstelligen. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine alkalische Auflösung von Azolitmin, so wird die Flüssigkeit farblos, welches Kane einer Verbindung des Azolitmins mit Schwefelwasserstoff zuschreibt, welches aber ohne Zweifel von einer Reduktion des Azolitmins durch den Wasserstoff des Reagens herrührt, wobei der freigewordene Schwefel des letzteren von dem Alkali gelöst wird. Behandelt man Azolitmin-Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff, „so verwandelt es sich in ein schwarzes Pulver, das der Farbe nach vom Schwefelblei nicht zu unterscheiden ist. Dieses Pulver lässt sich mit Wasser ohne Zersetzung kochen, bei längerem Kochen oder Waschen liefert es aber, obschon sehr wenig, Azolitmin. Mit wässrigem Kali oder Ammoniak behandelt entsteht sogleich eine

dunkelblaue Flüssigkeit und Schwefelblei bleibt zurück. Es ist deshalb eine bestimmte chemische Verbindung von Azolitmin mit Schwefelblei. Diese schwarze Substanz kann nicht gefälltes und mechanisch mit Schwefelblei gemengtes Azolitmin sein, da letzteres von Schwefelwasserstoff noch leichter, als von reinem Wasser gelöst wird" *). Um diesen seinen Folgerungen, nach welchen das Azolitmin ganz aus der Reihe der übrigen Farbstoffe heraustreten würde, das nöthige Gewicht zu verleihen, hätte Kane das schwarze Pulver, welches er als eine Verbindung von Azolitmin mit Schwefelblei ansieht, analysiren, und vor allen Dingen die von diesem Körper abfiltrirte Flüssigkeit untersuchen müssen, um der sich aufdrängenden Vermuthung, dass in dieser Flüssigkeit der reducirte Farbstoff enthalten gewesen sei, keinen Raum zu geben. Wäre letzteres der Fall gewesen, so würden sich die übrigen Erscheinungen aus einer capillaren Wirkung des Schwefelbleis erklären lassen.

2. *Gelbe Farbstoffe.*

Quercitrin = $C^{32}H^{15}O^{14}$ nach Preisser, findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria*. Die wässrige Abkochung der Rinde wird durch Zusatz von etwas Thierleim von der in ihr enthaltenen Gerbsäure befreit, filtrirt, mit einer sehr geringen Menge Bleioxydhydrat versetzt, der dadurch erzeugte schmutzig braune Niederschlag entfernt, die goldgelbe Flüssigkeit darauf vollständig mit Bleioxydhydrat gefällt u. s. w. Die Abdampfung muss unter der Luftpumpe vorgenommen werden. Das Quercitrin krystallisirt in farblosen Nadeln von süssem, hinterher etwas bitterem

*) Kane a. a. O S. 66.

Geschmack, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, und lässt sich in der Hitze zum grossen Theil verflüchtigen. Mineralsäuren lösen es mit gelber Farbe; Alkalien färben es beim Luftzutritt braunroth. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der Quercitrinlösung einen weissen Niederschlag, welcher sich an der Luft gelb färbt. Die wässrige Lösung trübt sich beim Kochen und setzt eine Menge kleiner, gelber, nadelförmiger Krystalle von *Quercitrein* = $C^{32}H^{15}O^{18}$ ab.

Luteolin, ein Bestandtheil des *Wau* von *Reseda luteola*, wird mit Wasser ausgezogen. Es bildet weisse Flitter, die in Wasser, besonders in heissem, so wie in Weingeist und Äther löslich sind, und sich in der Hitze in goldgelben Nadeln sublimiren. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es mit gelber Farbe; Alkalien färben es unter Luftzutritt schön dunkelgelb. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der Luteolinlösung einen weissen Niederschlag, der sich an der Luft schön goldgelb färbt; schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt eine grünlich gelbe Fällung. Aus der bis zum Kochen erhitzten Auflösung setzen sich, namentlich, wenn etwas Chromsäure hinzugefügt wird, beim Erkalten breite goldgelbe Flitter von *Luteolein* ab.

Morin wird ähnlich, wie die vorhergehenden Farbstoffe, aus dem Gelbholz, von *Morus tinctoria*, dargestellt. Es krystallisirt in blass gelblich weissen Blättchen von süsslichem, hinterher bitterem Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Äther, und sublimirt in der Hitze zum Theil in blassgelben Nadeln. Säuren lösen das Morin unter gelber Färbung; Alkalien färben es dunkelgelb. Essigsaures Bleioxyd fällt die Morinlösung weiss; schwefelsaures Eisenoxyd färbt dieselbe granatroth. Die wässrige

Lösung des Morins absorbirt beim Kochen Sauerstoff und setzt beim Erkalten *Morein* in schönen gelben Flittern ab, welche flüchtig sind, und sich wenig in kaltem Wasser, viel mehr in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Äther lösen. Das Morein färbt sich mit der Zeit durch weitere Sauerstoffabsorption braunroth.

Bixin findet sich im Orlean, einer aus dem feuerrothen Fleische, das die Samen von *Bixa Orellana* bedeckt, bereiteten Farbstoffmasse, und wird aus dieser durch eine schwache Auflösung von kohlensaurem Natron ausgezogen. Der Auszug wird dann weiter nach der allgemeinen Methode behandelt, und die zuletzt erhaltene Lösung rasch an der Luft abgedampft. Es bildet schwach gelblich weisse, nadelförmige Krystalle, welche unangenehm bitter schmecken, sich in der Hitze verflüchtigen, und in Wasser, leichter aber in Alkohol und Äther löslich sind. Säuren lösen es mit gelber Farbe; Ammoniak verwandelt es unter Zutritt der Luft in schön dunkelrothes *Bixein*, ein amorphes Pulver, das durch Schwefelsäure blau gefärbt wird.

Rhamnin ist in den s. g. Avignonkörnern, welche von *Rhamnus infectorius* abstammen, enthalten. Die zerstossenen Beeren werden mit Äther ausgezogen, der olivengelbe Auszug auf $\frac{2}{3}$ abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit wenig Bleioxydhydrat versetzt, der entstandene braungelbe Niederschlag entfernt, die Flüssigkeit darauf vollständig mit Bleioxydhydrat gefällt, und dann weiter behandelt, wie oben S. 178 angegeben worden ist. Das Rhamnin bildet ein farbloses oder schwach gelbliches, krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, und löst sich in Wasser, Alkohol und Äther. Säuren färben es gelb, Alkalien braungelb. Unter dem Einfluss

oxydirender Substanzen verwandelt es sich in *Rhamnein*, ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver, welches mit der Zeit noch mehr Sauerstoff absorbirt, und sich dabei roth und endlich braun färbt.

Fustin macht einen Bestandtheil des Fisetholzes aus, welches von *Rhus cotinus* abstammt. Die wässrige Abkochung des Holzes wird durch wenig Thierleim von der in ihr enthaltenen Gerbsäure befreit, die filtrirte, schwach olivengelb gefärbte Auflösung fast bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Äther ausgezogen, und im Übrigen nach der allgemeinen Methode verfahren. Das Fustin bildet kleine, weisse Krystalle, welche schwach bitter schmecken, und in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. Säuren lösen das Fustin mit gelber Farbe; Alkalien färben es schön roth. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der Fustinlösung einen weissen Niederschlag, welcher an der Luft bald gelb wird. Die wässrige Lösung verwandelt sich durch Absorption von Sauerstoff rasch in *Fustein*.

3. *Blaue Farbstoffe.*

Die blauen Farbstoffe des Pflanzenreichs sind, mit Ausnahme des Indigos, sehr unbeständig und in chemischer Beziehung fast ganz unbekannt. Man rechnet zwar gewöhnlich auch das Lackmus zu den haltbareren blauen Farbstoffen; allein die färbenden Bestandtheile des Lackmus sind, wie oben S. 184 gezeigt wurde, an sich roth, und verdanken ihre blaue Farbe ihrer Verbindung mit mehreren Basen. Die Röthung des Lackmus durch Säuren beruht also auf einer Abscheidung der rothen Farbstoffe, und die blaue Farbe wird wieder hergestellt, wenn die abgeschiedenen rothen Farbstoffe wieder mit Alkalien zusammentreten. — Der Indigo gehört zu den am

weitesten verbreiteten Farbstoffen. Der meiste im Handel vorkommende Indigo wird aus verschiedenen Arten von *Indigofera* und *Nerium* gewonnen; jedoch lässt sich derselbe auch aus anderen Pflanzen, z. B. *Isatis tinctoria*, *Polygonum tinctorium* u. m. a. darstellen. Ausser einem veränderlichen Gemenge von anorganischen Bestandtheilen enthält der Indigo nach Berzelius vier verschiedene organische Stoffe: *Indigleim*, *Indigbraun*, *Indigroth* und *Indigblau*, unter welchen nur das Indigblau, welches in den besseren Sorten über 50 p. C. ausmacht, die Anwendbarkeit des Indigos zur Färberei zu bedingen scheint. Zur Scheidung dieser vier Stoffe giebt Berzelius folgendes Verfahren an. Aus dem gepulverten Indigo wird nach der Reihe der Indigleim durch verdünnte Schwefelsäure, das Indigbraun durch Ätzkalilauge, und das Indigroth durch Alkohol ausgezogen; der Rückstand besteht aus Indigblau, dem aber noch geringe Antheile der erstgenannten Substanzen anhängen, und das daher durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden muss. Unter den genannten Stoffen ist allein das

Indigblau $= NC^{16}H^5O^2$ nach Dumas, genauer untersucht worden. Um dasselbe auf dem kürzesten Wege im reinen Zustand aus dem Indigo zu gewinnen, verfährt man nach Fritzsche *) auf folgende Weise. Gleiche Theile Indigo und Traubenzucker werden in eine Flasche gebracht, die 40 Th. Weingeist fassen kann, alsdann zuerst mit so viel heissem Weingeist versetzt, dass die halbe Flasche gefüllt wird, und darauf mit einer heissen Mischung aus Weingeist und anderthalb Theilen einer sehr concentrirten Ätznatronlösung übergossen, so dass die

*) Compt. rend. XV. 738.

Flasche ganz gefüllt wird. Die Flasche wird sogleich fest verschlossen und stark geschüttelt. In der Ruhe trennt sich das Gemisch in einen Bodensatz und eine blass gelbrothe Flüssigkeit, welche letztere abgegossen und der Luft ausgesetzt wird. Unter rascher Sauerstoffabsorption scheidet sich das Indigblau allmälig in blauen Krystallflittern ab, welche zuerst mit Weingeist und darauf mit Wasser ausgewaschen werden. Diese Darstellung beruht auf dem Umstand, dass das Indigblau, ähnlich wie die vorhergehenden Substanzen, durch desoxydirende Körper zu einem farblosen Stoff, *Indigweiss* = $NC^{16}H^6O^2$ = $NC^{16}H^5O$ + HO, reducirt und nachmals wieder durch Sauerstoffaufnahme regenerirt werden kann. Diese reducirende Wirkung übt in diesem Fall der Traubenzucker aus, welcher dabei unter dem disponirenden Einfluss des Alkalis in Ameisensäure (= C^2HO^3) übergeht. Das Alkali verbindet sich theils mit der Ameisensäure, theils mit dem Indigweiss, mit welchem es eine lösliche Verbindung bildet. Die Reduction des Indigblaus zu Indigweiss lässt sich durch folgende Gleichung anschaulich machen: $2NC^{16}H^5O^2$, $C^2H^2O^2$ und HO = $2NC^{16}H^6O^2$, und C^2HO^3, in welcher die Formel $C^2H^2O^2$ $\frac{1}{6}$ Äquivalent wasserfreien Traubenzucker (= $C^{12}H^{12}O^{12}$) bezeichnet. Die zwei At. Indigweiss zerfallen an der Luft unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff in 2 At. Indigblau und 2 At. Wasser: $2NC^{16}H^6O^2$ und 2O = $2NC^{16}H^5O^2$ und 2HO. Es ist einleuchtend, dass man sich das Verhältniss des Indigweiss zum Indigblau auch so vorstellen kann, dass man das erstere als eine Wasserstoffverbindung des letzteren, also als $NC^{16}H^5O^2$+H ansieht. In der That ist diese Ansicht zuerst von Dumas *) aufge-

*) Ann. de chim. et de phys. III. S. T II. 204.

stellt worden; allein schon Liebig *) hegte die Vermuthung, dass das Indigweiss das Hydrat einer Substanz sei, welche sich vom Indigblau durch den Mindergehalt von 1 At. Sauerstoff unterscheide, und nach den oben angeführten allgemeinen Resultaten über die Constitution der Farbstoffe leidet es keinen Zweifel, dass diese letztere Ansicht die richtige ist. — Das Indigblau krystallisirt in geraden rhombischen Säulen von dunkelblauer Farbe, nimmt aber beim Reiben mit einem glatten Körper rothen Kupferglanz an. Es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Äther, so wie in verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien, löslich in concentrirter Schwefelsäure zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche je nach der Menge der angewendeten Säure theils Indigschwefelsäure, theils Purpurschwefelsäure enthält. Bei vorsichtiger Erhitzung lässt es sich in purpurrothen Dämpfen, die sich zu langen rhombischen Nadeln verdichten, verflüchtigen, wobei indessen immer ein Theil verkohlt wird. In Berührung mit desoxydirenden Substanzen und einer Alkalilösung verwandelt es sich in Indigweiss, welches sich bei vollkommenem Abschluss der Luft durch Salzsäure aus der alkalischen Auflösung fällen lässt. Das frisch gefällte Indigweiss bildet schmutzig weisse, dicke Flocken, welche, wenn sie möglichst schnell mit ausgekochtem Wasser, oder anfangs mit verdünnter schweflichter Säure, ausgewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst, und auf einem trocknen Ziegelstein unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet worden sind, eine zusammenhängende Masse darstellen, welche durch oberflächliche Oxydation äusserlich blau gefärbt ist, im Innern aber eine graue oder graublaue Farbe besitzt.

*) Handb. der Chem. S. 1131.

Der innere, durch Abschaben von Indigblau befreite Theil ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien, so wie in Alkohol und Äther. Die beiden letzteren Auflösungen reagiren neutral. Die alkalischen Auflösungen des Indigweiss sind gelb, und werden durch Metallsalze mit verschiedenen Farben gefällt: durch Zinnoxydul- und Bleioxydsalze weiss, durch Kobalt- und Manganoxydulsalze grün. Kupfer- und Eisenoxydsalze werden zu Oxydulsalzen reducirt, während Indigblau gefällt wird. Obgleich das Indigweiss im trocknen Zustand weniger, als im feuchten, geneigt ist, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, so verwandelt es sich doch nach Verlauf einiger Tage vollständig in Indigblau.

4. *Grüner Farbstoff.*

Der grüne Farbstoff der Blätter, Stengel u. s. w. ist unter allen Farbstoffen in der Pflanzenwelt am weitesten verbreitet. Es ist zwar nicht erwiesen, aber doch im höchsten Grade wahrscheinlich, dass der grüne Farbstoff in allen Pflanzen dieselbe Beschaffenheit habe. Man erhält diesen Farbstoff oder das

Chlorophyll = $NC^{18}H^{9}O^{8}$ nach Mulder *), aus den grünen Blättern durch Ausziehen mit Äther, welcher neben dem Farbstoff auch Wachs auflöst, Abdampfen der ätherischen Lösung und Auskochen des Rückstandes mit Weingeist, welcher beim Erkalten Wachs absetzt, das Chlorophyll aber in Auflösung erhält. Der Rückstand, welcher beim Verdampfen der weingeistigen Lösung erhalten wird, löst sich fast ganz in concentrirter Salzsäure. Diese Lösung wird durch Wasser gefällt, wobei eine gelbe Substanz gelöst bleibt. Das ausgewaschene Chlorophyll

*) Physiolog. Chem. S. 290.

ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther schwer löslich, und ertheilt den beiden letzteren eine schwarze Farbe. Mit einer starken Kalilauge übergossen, färbt es diese schön grasgrün und lässt eine schwarze Substanz zurück. Aus der alkalischen Lösung lässt es sich wiederum durch Essigsäure fällen. — Nach folgenden Versuchen von Preisser reiht sich das Chlorophyll in seinem allgemeinen Verhalten den übrigen Farbstoffen an. Als der filtrirte grüne Saft zerstossener Blätter mit Bleioxydhydrat behandelt wurde, trat ebenfalls eine vollständige Entfärbung ein, und es bildete sich ein grüner Lack, der bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff eine farblose Flüssigkeit lieferte. Als ferner diese Flüssigkeit unter Quecksilber gesperrt mit wenig Sauerstoffgas in Berührung gebracht wurde, färbte sich dieselbe nach einigen Tagen unter dem Einfluss des Sonnenlichtes grün, und setzte Flocken von dunklerem Grün ab. Als die farblose Flüssigkeit an der Luft abgedampft wurde, bildete sich ein gelber Körper, der viele Ähnlichkeit hatte mit dem von Berzelius untersuchten *Xanthophyll* oder Blattgelb, welches sich wahrscheinlich durch einen Oxydationsprocess aus dem vorhergehenden bildet, da es dem Herbstlaub seine gelbe Farbe ertheilt. Es kann durch Alkohol aus den gelben Blättern ausgezogen werden, und scheidet sich beim Destilliren der Tinctur als eine körnige, gelbe Masse aus, die man von einer geringen Menge Harz und Fett reinigt durch abermaliges Auflösen in Alkohol, Fällen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei, Filtriren, Entfernen des überschüssig hinzugesetzten Bleis mit etwas Salzsäure, Verdünnen mit Wasser und Abdestilliren. Es bildet alsdann ein dunkelgelbes Fett von schmieriger Consistenz, schmilzt

zwischen 40 und 50° und wird beim Erkalten durchsichtig. Das Xanthophyll löst sich nicht in Wasser, nicht eben reichlich in Alkohol, aber in allen Verhältnissen in Äther. Die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Wasser in Form einer gelblichen Milch gefällt. In diesem Zustand wird es leicht farblos, wenn es einige Zeit vom Sonnenlicht getroffen wird, jedoch nur dann, wenn es aus Blättern bereitet war, welche kein Chlorophyll mehr enthielten; war das letztere der Fall, so bekommt es einen Stich ins Grüne. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Blattgelb augenblicklich braun gefärbt, aber nur unbedeutend gelöst. Ätzkali löst das Blattgelb ebenfalls nur in geringer Menge; die Lösung ist gelb und wird durch Zusatz von Säuren mit gleicher Farbe gefällt. Da die abgeschiedene Substanz nicht die Eigenschaft einer fetten Säure zeigt, so scheint das Kali keine Verseifung hervorzurufen *).

*) Vgl. Berzelius in Pogg. Ann XLII. 423.

Abschnitt II.

Mittelbare Produkte des Pflanzenreichs.

Die Stoffe, deren chemische Verhältnisse den Inhalt dieses zweiten Abschnitts ausmachen, werden durch künstlich eingeleitete Processe aus den unmittelbaren Produkten des Pflanzenreichs gewonnen. Wenn die unter der Herrschaft der Lebenskraft erzeugten Verbindungen der Einwirkung des reinen Chemismus ausgesetzt werden, verlieren sie allmälig mehr oder weniger vollständig ihren organischen Typus. Indem sich nämlich meistens ein Theil ihrer Elemente, dem Zuge der anorganischen Verwandtschaftskräfte unterliegend, in Form von binären Verbindungen (als Wasser, Kohlensäure, Ammoniak u. s. w.) abscheidet, nehmen sie eine, der Constitution anorganischer Verbindungen näher liegende, und daher einfachere Zusammensetzung an. In so fern aber diese Zersetzungsprodukte eben so wenig, wie die organischen Substanzen, aus welchen sie hervorgegangen sind, sich aus ihren Elementen zusammensetzen lassen, sind sie noch als *organische,* d. h. als solche Verbindungen zu betrachten, deren Bildung durch Mitwirkung der Lebenskraft bedingt wird *). Dass indessen an-

*) Es ist daher ein Irrthum, wenn man meint, die Gränze zwischen organischen und anorganischen Verbindungen sei weggefallen, weil Kleesäure aus Zucker, Bernsteinsäure aus mehreren Fettarten durch Behandlung mit Salpetersäure gebildet werde.

dererseits diese Zersetzungsprodukte sich dem Charakter anorganischer Verbindungen annähern, beweist der Umstand, dass die meisten organischen *Radikale* (vergl. §. 18 der Einleitung) in diesem zweiten Abschnitt angetroffen werden. — Die mittelbaren Produkte des Pflanzenreichs lassen sich unter folgende Abtheilungen bringen:

1. Produkte der Gährung.
2. Produkte der Einwirkung höherer Temperaturen.
3. Produkte der Einwirkung anorganischer Verbindungen.

Abtheilung I.

Produkte der Gährung.

Dreizehntes Kapitel.

Von der Gährung im Allgemeinen.

Unter *Gährung* versteht man diejenige chemische Veränderung einer organischen Materie, welche durch die Gegenwart einer anderen von ebenfalls organischem Ursprung hervorgerufen wird, ohne dass die eine der anderen etwas entzieht oder abtritt.

Die chemische Veränderung, welche der gährende Körper erleidet, besteht entweder

1) in einer Zerspaltung seiner Bestandtheile in zwei oder mehrere Verbindungen; oder
2) in einer Metamorphose, welche nahe an eine blosse isomerische Modificirung gränzt, indem sich der gährende Körper nur unter Assimilirung

oder Abscheidung von Wasser in einen neuen Körper umwandelt; oder endlich

3) in einer Zersetzung, an welcher der Sauerstoff der Atmosphäre Antheil nimmt.

Es ist hiernach einleuchtend, dass man dem Herkommen gemäss sehr verschiedene Processe, welche nur darin mit einander übereinstimmen, dass sie durch die Gegenwart gewisser organischen Stoffe eingeleitet werden, zusammenzufassen pflegt. Da nun die Gegenwart dieser, die Gährung hervorrufenden, organischen Stoffe nur im ersten Fall eine unumgänglich nothwendige Bedingung ist, im zweiten und dritten dagegen die Funktion dieser organischen Stoffe auch von anorganischen Verbindungen übernommen werden kann: so wäre es vielleicht richtiger, den Ausdruck *Gährung* nur auf den ersten Fall anzuwenden, und für die beiden anderen Fälle neue Bezeichnungen zu wählen. Auch hat schon Liebig für diejenigen Processe, bei welchen der Sauerstoff der Luft von den erzeugten Produkten aufgenommen wird, den Namen *Verwesung* in Vorschlag gebracht.

Derjenige Körper, welcher die Gährung hervorruft, das *Ferment*, stammt aus der Gruppe der allgemeiner verbreiteten stickstoffhaltigen Verbindungen, der Proteinkörper, muss aber, ehe er zu dieser Funktion tauglich wird, selbst eine gewisse Veränderung erfahren. Worin diese Veränderung besteht, ist nicht genau bekannt; nur so viel ist gewiss, dass dieselbe durch die Einwirkung der Atmosphäre bedingt, und dass das Ferment selbst während der Gährung zersetzt wird. Auch über die Art und Weise, wie das Ferment die Gährungserscheinungen hervorruft, ist man noch sehr im Unklaren. Während Einige diese Wirkung einer *eigenthümlichen*, nicht weiter zurückzuführenden Kraft zuschreiben; Andere, gestützt auf

die mikroskopische Analyse des Ferments, nach welcher dasselbe (wenigstens bei der Weingährung) als eine zur Gruppe der Fadenpilze gehörende Pflanze erscheint, einen Zusammenhang zwischen dem *Vegetations-Process* dieser Pflanze und den Gährungserscheinungen muthmassen: sucht Liebig *) die Wirkungsweise des Ferments rein *mechanisch* dadurch zu erklären, dass das Ferment, als ein im Zustand der Zersetzung oder Bewegung begriffener Körper, diese seine Bewegung den ruhenden Molekülen der gährungsfähigen Substanzen mittheile, und dadurch die Zersetzungen und anderweitigen Veränderungen derselben veranlasse. — Da die Akten über diesen Gegenstand noch nicht geschlossen sind, vielmehr erst durch ein genaueres Studium der Fermente und ihrer Veränderungen während der Gährung spruchreif werden können, möge die Bemerkung genügen, dass, wie Mulder **) richtig einwendet, der allgemeine Begriff der Bewegung der Moleküle nicht ausreicht, um die Gährungserscheinungen zu erklären, weil ein und derselbe Körper, unter dem Einfluss verschiedener Fermente oder Temperaturen, wie weiter unten gezeigt werden soll, auch verschiedene Gährungsprodukte liefert.

Die Einwirkung der Fermente auf die gährungsfähigen Substanzen wird in allen Fällen durch eine gewisse Menge von Wasser, so wie durch einen gewissen Wärmegrad bedingt. Was den letzteren anlangt, so lässt sich im Allgemeinen behaupten, dass eine Temperatur zwischen 20 und 60° für den Verlauf der Gährungsprocesse am zuträglichsten ist, ungeach-

*) Die organ. Chem in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie, S. 209.

**) Physiolog. Chem. S. 57.

tet die einzelnen Arten derselben innerhalb der angegebenen Gränzen bei verschiedenen Wärmegraden mit ungleicher Lebhaftigkeit von Statten gehen.

Endlich verdient hervorgehoben zu werden, dass dieselben Stoffe, welche bei dem einen Gährungsprocess eine Hemmung verursachen, diese Wirkung auch auf alle übrigen Gährungsprocesse ausüben. Zu diesen gährungswidrigen Stoffen gehören besonders die Mineralsäuren, viele lösliche metallische Verbindungen, manche ätherische und brenzliche Oele u. s. w. Mehrere von diesen Körpern hemmen die Gährung, in so fern sie sich mit den stickstoffhaltigen Körpern, welche die Fermente abgeben, verbinden; andere scheinen dadurch zu wirken, dass sie den Zutritt des Sauerstoffs abhalten.

Unter allen gährungsfähigen Substanzen nehmen die s. g. Kohlenhydrate, welche die erste Gruppe der allgemeiner verbreiteten Pflanzen-Bestandtheile bilden, den wichtigsten Platz ein. In den nachfolgenden Kapiteln wird daher vorzugsweise von diesen Körpern die Rede sein.

Vierzehntes Kapitel.

Zuckergährung.

Unter diesem Namen begreift man die Verwandlung der Stärke in *Stärkegummi* oder *Dextrin*, und demnächst in *Stärkezucker*, welcher mit dem Traubenzucker identisch ist. Diese successive Umwandlung erleidet die Stärke unter dem Einfluss des *Diastas*, welches in der gekeimten Gerste enthalten ist, und daher auch den wirksamen Bestandtheil des Malzes beim Bierbrauen und Branntweinbrennen ausmacht.

Man erhält das Diastas aus der frisch gekeimten Gerste durch Anfeuchten mit seinem gleichen Gewicht Wasser, Auspressen, Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit Alkohol, und Ausziehen des ausgepressten Niederschlags mit Wasser, wobei geronnenes Eiweiss zurückbleibt. Aus der wässrigen Lösung wird das Diastas wiederum durch Alkohol gefällt. Es bildet eine weisse unkrystallinische Masse, welche in Wasser und verdünntem Weingeist, nicht aber in Alkohol und Äther löslich ist. Die wässrige Lösung zersetzt sich leicht an der Luft. Von der Zusammensetzung des Diastas ist nur bekannt, dass es Stickstoff enthält.

Das Vermögen des Diastas, die oben angeführte Umwandlung der Stärke hervorzurufen, ist so gross, dass 1 Th. desselben ausreicht, um 500 Th. Stärke je nach der Dauer der Einwirkung entweder in Dextrin, oder in Traubenzucker zu verwandeln. Anstatt des reinen Diastas kann auch Malz angewendet werden; jedoch ist von diesem letzteren eine 25mal grössere Gewichtsmenge erforderlich. Um die Einwirkung des Diastas auf die Stärke zu vermitteln, ist eine Wassermenge ausreichend, welche das Vierfache der angewendeten Stärke beträgt. Die Umwandlung der Stärke erfolgt am leichtesten, wenn das Wasser bis auf 60° erwärmt wird.

Beabsichtigt man die Bildung von Dextrin, so wird das Gemisch nur so lange auf der angegebenen Temperatur erhalten, bis die anfangs kleisterartige Masse dünnflüssig und klar geworden ist, worauf die Temperatur rasch bis auf 100° gesteigert, die Flüssigkeit filtrirt und im Wasserbade so weit eingedampft wird, dass sie beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht.

Das getrocknete Dextrin bildet eine gelbliche, glänzende, gummiähnliche Masse, welche sich in

Wasser zu einer geschmacklosen, klebenden Flüssigkeit auflöst, die durch Galläpfelaufguss getrübt wird. Versetzt man eine Dextrinlösung zuerst mit Kali und darauf mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht, zum Unterschiede vom Gummi, kein Niederschlag, sondern die Flüssigkeit nimmt eine tief blaue Farbe an, und setzt, wenn sie bis 85° erwärmt wird, einen rothen, krystallinischen Niederschlag von Kupferoxydul ab. Vergl. S. 46. In Alkohol und Äther ist das Dextrin unlöslich. Der Name Dextrin ist von der Eigenschaft dieses Stoffs, den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts (ad dextram) abzulenken, entlehnt; das gewöhnliche Gummi lenkt das polarisirte Licht schwach nach Links ab. Das Dextrin besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie die Stärke, wird also durch die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ repräsentirt.

Um die Verwandlung des Dextrins in Stärkezucker zu bewerkstelligen, genügt es, die Erwärmung des oben angeführten Gemisches noch längere Zeit, nachdem es dünnflüssig und klar geworden ist, fortzusetzen und am besten bis nahe auf 70° zu steigern. Es hält indessen schwer, auf diesem Wege eine vollständige Umwandlung des Dextrins in Zucker zu erzielen. Ein grösserer oder geringerer Gehalt des abgedampften Syrups an Dextrin verhindert oder erschwert aber die Abscheidung des Zuckers.

Da der Stärkezucker mit dem Traubenzucker identisch ist, also die Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ im wasserfreien Zustand besitzt, so wird die Bildung desselben aus der Stärke oder dem Dextrin durch die Assimilirung von 2 At. Wasser bedingt, während die Verwandlung der Stärke in Dextrin auf einer blossen isomerischen Modificirung der ersteren beruht. Hiernach gehört also die Zuckergährung zu der zweiten Kategorie der Gährungsprocesse (vgl. S. 196), bei welchen

die Rolle des Ferments auch von anorganischen Verbindungen übernommen werden kann. In dem gegenwärtigen Fall lässt sich die Umwandlung der Stärke in Dextrin, oder in Zucker auch mit Hülfe von verdünnten Säuren hervorbringen. Erhitzt man nämlich Stärke mit verdünnter Schwefelsäure bei einer Temperatur, die 90° nicht übersteigt, und zwar nur so lange, bis das Gemisch dünnflüssig geworden ist, so entsteht Dextrin; setzt man dagegen die Erhitzung bei einer Temperatur von 100° so lange fort, bis eine Probe durch Zusatz von Alkohol nicht mehr getrübt wird, so ist die Stärke in Zucker umgewandelt. In beiden Fällen findet sich die Schwefelsäure durchaus unverändert in der Flüssigkeit vor, und lässt sich dadurch abscheiden, dass man kohlensauren Kalk hinzubringt, welcher unter Verlust seiner Kohlensäure mit der Schwefelsäure eine schwer lösliche Verbindung eingeht, die durch das Filtrum entfernt werden kann. — Da demnach die Schwefelsäure während dieses ganzen Processes in ihrem ursprünglichen Zustand verharrt, sich nicht in einem Zustand der Zersetzung oder Bewegung ihrer Moleküle befindet, so ist einleuchtend, dass die Umwandlung der Stärke in diesem Fall nicht von einer mechanischen Erschütterung ihrer Moleküle durch einen in einer Molekular-Bewegung begriffenen Körper abgeleitet werden kann, sondern einer, aus dem Kreis der gewöhnlichen Verwandtschaftskräfte heraustretenden Contact-Wirkung von Seiten der Schwefelsäure zugeschrieben werden muss. —

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass auch der Zellenstoff, das gewöhnliche Gummi *) und der Rohr-

*) Mulder (Physiolog. Chem. S. 235) spricht dem Gummi diese Eigenschaft mit Unrecht ab.

zucker durch Behandlung mit Säuren in Traubenzucker umgewandelt werden können, obgleich dieser Process bei den beiden zuerst genannten Körpern langsamer und schwieriger, als bei der Stärke von Statten geht.

Fünfzehntes Kapitel.

Weingährung.

Die Wein- oder geistige Gährung beruht auf einem Zerfallen des Traubenzuckers in *Weingeist* und *Kohlensäure*, und erstreckt sich daher nur auf solche Substanzen, welche entweder schon fertig gebildeten Traubenzucker, oder andere Kohlenhydrate, die sich in solchen umwandeln können, enthalten. (Vgl. das vorige Kapitel.) Sie wird ferner bedingt durch die Gegenwart eines Ferments *(Hefe)*, welches sich aus dem Kleber und Pflanzeneiweiss unter dem Zutritt der Luft erzeugt. Mulder und Schlossberger haben dies Ferment einer genaueren Untersuchung unterworfen, und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Die Bierhefe, welche zu Schlossberger's *) Versuchen diente, wurde zuerst durch Anrühren mit Wasser und Durchpressen durch Leinwand von den anhängenden Bestandtheilen des Bieres, und darauf durch Behandlung mit Weingeist und Äther von allen harzigen und fetten Stoffen, so wie von einer bitteren, vom Hopfen herrührenden Substanz befreit. Die so behandelten Hefezellen stellten nach dem Trocknen bei 100° ein Pulver von dem Ansehen weissen Mehles dar, das weder Geruch, noch Geschmack be-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LI. 193.

sass, und alle gährungserregende Kraft verloren hatte. Durch Kali und Essigsäure liess sich aus diesen Hefezellen eine Substanz ausziehen, die im Verhalten gegen Reagentien mit den Proteinkörpern übereinkam, deren Elementar-Zusammensetzung aber von der des Proteins abwich *). Die nach der Behandlung mit Kali und Essigsäure zurückbleibende Substanz näherte sich in ihrem Verhalten der Stärke oder dem Zellenstoff, womit auch die Elementar-Analyse ziemlich nahe übereinstimmte. — Ähnliche Resultate erhielt Mulder, nach welchem der stickstoffhaltige Bestandtheil der Hefe ganz dieselbe Zusammensetzung, wie das, in der Thierchemie abzuhandelnde Globulin, ein Proteinkörper des Blutes, besitzt, und der in Kali unlösliche Rückstand geradezu mit dem Zellenstoff zusammenfällt. — Obgleich das eigentliche Wesen der Weingährung durch diese Versuche wenig Aufklärung erhalten hat, zumal da die analysirte Hefe ihre gährungserregende Kraft verloren hatte, so ist doch die früher gehegte Vermuthung, dass die Hefe aus den Proteinkörpern entstehe, dadurch zur Gewissheit erhoben worden.

Nach den mikroskopischen Beobachtungen von Schwann **) und Anderen besteht das aus gährenden Flüssigkeiten sich abscheidende Ferment aus runden oder ovalen Kügelchen, die theils einzeln vormen, grösstentheils aber in Reihen von zwei bis acht oder noch mehreren zusammenhängen, auf welchen wiederum andere Reihen von ähnlichen Kügelchen schief aufstehen, so dass das Ganze grosse Ähnlich-

*) Schlossberger (a. a. O. S. 205) fand in 100 Theilen: 13,54 N; 55,08 C; 7,50 H; 23,88 O; während Protein 15,91 „; 54,54 „; 6,82 „; 22,73 „ enthält.

**) Pogg. Ann. XLI. 184.

keit mit manchen gegliederten Pilzen hat, und ohne Zweifel selbst eine Pflanze ist. Schwann schlägt für dieselbe den Namen *Zuckerpilz* vor, und betrachtet die Weingährung „als diejenige Zersetzung, welche dadurch hervorgebracht wird, dass der Zuckerpilz dem Zucker und einem stickstoffhaltigen Körper die zu seiner Ernährung und zu seinem Wachsthum nöthigen Stoffe entzieht, wobei die nicht in die Pflanze übergehenden Elemente dieser Körper (wahrscheinlich unter mehreren anderen Stoffen) vorzugsweise sich zu Alkohol verbinden." — Dass diese Erklärung des Gährungsprocesses unzulässig ist, wird sich aus weiter unten beizubringenden Thatsachen ergeben. —

Aus der gährenden Flüssigkeit entwickelt sich Kohlensäure, welche gasförmig entweicht, und *Weingeist* oder *Alkohol,* der im sehr verdünnten Zustand in der Flüssigkeit zurückbleibt, und aus dieser durch wiederholte Destillation gewonnen wird. Um den Alkohol vollkommen zu entwässern, wird derselbe über solchen Substanzen, die das Wasser kräftig anziehen, wie gebrannter Kalk, geschmolzenes Chlorcalcium, oder ausgeglühtes kohlensaures Kali, rectificirt. — Mit der grösseren Concentration des Alkohols nimmt sein specifisches Gewicht ab, und sein Siedepunkt fällt, so dass man aus beiden Umständen einen Maasstab für seine Stärke abnehmen kann. Das specifische Gewicht des wasserfreien oder absoluten Alkohols beträgt bei 20° C. 0,791, und der Siedepunkt desselben liegt bei mittlerem Luftdruck bei 78°. Unter höchst rectificirtem Weingeist, *Spiritus vini rectificatissimus,* oder Alkohol schlechthin, pflegt man einen solchen zu verstehen, der in 100 Theilen 80 — 84 Theile wasserfreien Weingeist enthält, oder dessen spec. Gew. zwischen 0,835 — 0,845 schwankt. Der

schwächere rectificirte Weingeist, *Spiritus vini rectificatus*, enthält gewöhnlich 63—65 p. C. wasserfreien Weingeist, und sein spec. Gew. schwankt zwischen 0,875 und 0,880.

Die Entstehung des Alkohols, dessen Zusammensetzung im wasserfreien Zustand der Formel $C^4H^6O^2$ entspricht, aus dem Traubenzucker ist aus nachfolgender Gleichung ersichtlich:

Traubenzucker Alkohol

$$\overbrace{C^{12}H^{12}O^{12}} = 2\overbrace{(C^4H^6O^2)} \text{ und } 4CO^2.$$

Diese theoretische Auffassung stimmt mit der Erfahrung sehr nahe überein, da die Kohlensäure das einzige gasförmige Produkt der geistigen Gährung ist, und der Zutritt der Luft nur zur Einleitung der Gährung (zur Verwandlung des Klebers u. s. w. in Hefe) erforderlich ist, indem die Gährung später sich auch in verschlossenen Gefässen fortsetzt. Die sich entwickelnde Kohlensäure wird demnach ohne Zuthun der atmosphärischen Luft aus den Bestandtheilen des Zuckers gebildet. — Nach den obigen Formeln müssten 100 Theile Traubenzucker der Berechnung nach gegen 49 Kohlensäure und 51 Alkohol geben; Döbereiner will ein entsprehendes Verhältniss: von 100 Theilen Zucker 48,8 Theile Kohlensäure, erhalten haben, während Andere im Mittel nur 33 p. C. Kohlensäure erhielten, welche Abweichung darin ihre Erklärung findet, dass die letzten Antheile Zucker sich leicht der Gährung entziehen.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass der Traubenzucker bei der Weingährung gerade auf in Weingeist und Kohlensäure zerfällt, und dass derselbe mithin, im Widerspruch mit der Hypothese von Schwann, zur Ernährung des Zuckerpilzes nichts abtreten kann.

Es wird weiter unten gezeigt werden, dass der Weingeist unter gewissen Umständen in Wasser und einen Körper von der Zusammensetzung C^4H^5O zerfällt. Man kann daher den Weingeist als das Hydrat dieses Körpers ($C^4H^6O^2 = C^4H^5O+HO$) betrachten.

Der Weingeist bildet den wesentlichen Bestandtheil aller gegohrenen Getränke *), obgleich die verschiedenen Arten derselben ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack auch noch anderen Substanzen verdanken. Unter diesen letzeren verdient hier, als

Anhang zur Weingährung, das *Kartoffelfuselöl* wegen seiner Analogie mit dem Weingeist eine besondere Erwähnung. Gegen das Ende der Rectifikation des rohen Kartoffelbranntweins detillirt eine trübe, weissliche Flüssigkeit über, welche von beigemengtem Weingeist grösstentheils durch Schütteln mit Wasser befreit, und durch Rectifikation über Chlorcalcium wasserfrei dargestellt werden kann. Das so gereinigte Fuselöl bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche bei 132° siedet und bei —20° zu einer blätterigen, krystallinischen Masse erstarrt, und deren spec. Gew. bei 15° = 0,812 ist. Es riecht anfangs nicht unangenehm, später aber höchst widrig und eckelerregend, und besitzt einen scharfen brennenden Geschmack. Von Wasser wird es nur in geringer Menge gelöst; mit Alkohol und Äther lässt es sich sich in jedem Verhältniss mischen. Die Zusammensetzung des Kartoffelfuselöls entspricht nach Dumas der Formel $C^{10}H^{12}O^2$. Da nun das Kartoffelfuselöl, wie später gezeigt werden soll, dem Al-

*) Über den Weingeistgehalt mehrerer Weine und einiger Biersorten s. Christison: Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. 125.

kohol analog ist, und namentlich unter gewissen Umständen in Wasser und einen Körper von der Zusammensetzung $C^{10}H^{11}O$ zerfällt, so lässt es sich als das Hydrat dieses Körpers betrachten.

Sechszehntes Kapitel.

Essiggährung.

Alle weingeisthaltigen Flüssigkeiten besitzen unter gewissen Bedingungen das Vermögen, in Essiggährung überzugehen *). Ausser den allgemeinen Bedingungen der Gährung ist zu diesem Process ununterbrochener Zutritt von Sauerstoff nothwendig, so wie eine Temperatur, welche 18° übersteigt. Als Ferment dient in diesem Fall entweder sauer gewordene Weinhefe, Sauerteig, Weinstein u. a. m., oder auch Essig selbst. Unter diesen Bedingungen absorbirt die alkoholische Flüssigkeit reichlich Sauerstoff, haucht eine geringe Menge Kohlensäure aus, setzt schleimige Flocken ab, und nimmt den bekannten Geruch nach Essig an. Die Entwicklung der Kohlensäure steht in keinem wesentlichen Zusammenhang mit der Essigbildung; sie rührt entweder her von einer fortfahrenden Weingährung des noch vorhandenen Zukkers, oder von einer weiteren Zersetzung der schon gebildeten Essigsäure.

Die Art der Einwirkung des aus der Atmosphäre absorbirten Sauerstoffs auf den Alkohol ergiebt sich aus der Zusammensetzung der Essigsäure. Im was-

*) Es leidet zwar keinen Zweifel, dass auch andere Stoffe der Essiggährung fähig sind; allein diese übrigen Fälle sind so wenig untersucht, dass sie weder ein wissenschaftliches, noch praktisches Interesse darbieten.

serfreien Zustand wird diese Säure durch die Formel $C^4H^3O^3$ repräsentirt. Wenn daher 1 At. Alkohol mit 4 At. Sauerstoff in eine solche Reaction tritt, dass 3 At. Wasser gebildet werden, und das vierte At. Sauerstoff mit dem partiell dehydrogenisirten Alkohol eine Verbindung eingeht, so wird 1 At. Essigsäure gebildet. Folgende Gleichung macht den Vorgang anschaulich:

$$\overbrace{C^4H^6O^2}^{\text{Alkohol}} + 4O = \overbrace{C^4H^3O^3}^{\text{Essigsäure}} + 3HO.$$

Dieser Umwandlung des Alkohols in Essigsäure geht indessen die Bildung eines anderen Körpers, des *Aldehyds* $= C^4H^4O^2 = C^4H^3O+HO$, von welchem später weiter die Rede sein wird, voraus. Vergleicht man die Formel des wasserfreien Aldehyds mit der der wasserfreien Essigsäure, so erscheinen beide als verschiedene Oxydationsstufen desselben organischen Radikals $= C^4H^3$, welches den Namen *Acetyl* erhalten hat. Der Aldehyd wäre demnach *Acetyloxyd,* die Essigsäure *Acetylsäure;* zwischen beiden liegt die *acetylige* Säure $= C^4H^3O^2$, welche weiter unten bei dem Aldehyd ausführlicher abgehandelt werden soll.

Der gewöhnlich im Handel vorkommende *Essig* enthält nicht allein eine grosse Menge Wasser, sondern auch verschiedene organische und anorganische Beimengungen, welche je nach der Natur der zur Essiggährung verwendeten weingeisthaltigen Flüssigkeit wechseln. Der Weinessig enthält nach Mulder ausser einigen Salzen eine geringe Menge Zukker, Gummi und Extractivstoff, so wie etwas Protein, welches von dem in Essigsäure löslichen Eiweiss der Trauben herrührt, und bisweilen zur Entstehung der

s. g. *Essigmutter* *) Veranlassung giebt. Durch Destillation lässt sich die Essigsäure zwar von den übrigen Beimengungen trennen, aber nicht wohl in concentrirterem Zustand darstellen, weil der Siedepunkt der Hydrate der Essigsäure dem Siedepunkt des Wassers zu nahe liegt. Man erreicht diesen letzteren Zweck am besten dadurch, dass man die Essigsäure an eine Basis bindet, das Wasser durch Abdampfen entfernt, und die Essigsäure durch eine stärkere Säure abscheidet.

Die concentrirteste Essigsäure, *Acidum aceticum glaciale* = $C^4H^3O^3+HO$, erhält man dadurch, dass man die verdünnte Säure mit Bleioxyd digerirt, das gebildete essigsaure Bleioxyd krystallisiren lässt, durch Erhitzen im Wasserbade entwässert und mit

*) Die Essigmutter ist eine Schimmelpflanze, welche von Persoon *Mycoderma*, von Agardh *Hygrocrocis* genannt wird. Mulder (Ann. der Chem. u. Pharm. XLVI. 207.) hat die chemische Zusammensetzung dieser Pflanze ermittelt. Aus dem Resultat seiner Analyse lässt sich die Formel $N^2C^{56}H^{47}O^{40}$ ableiten, nach welcher 100 Theile 3,88 N; 45,96 C; 6,43 H; 43,78 O enthalten, während 3,87 „; 46,10 „; 6,51 „; 43,52 „ gefunden wurden. Da $N^2C^{56}H^{47}O^{40} = N^2C^{16}H^{12}O^5+10C^4H^3O^3+5HO$, so lässt sich die Entstehung dieser Pflanze aus der Vereinigung von 1 At. Protein, 10 At. Essigsäure und 5 At. Wasser ableiten. Durch Digestion mit Kali und Auskochen mit Essigsäure lässt sich alles Protein aus der Pflanze ausziehen, während eine Substanz zurückbleibt, die sich wie Zellenstoff (= $C^6H^7C^7$ nach Mulder) verhält. Es ist aber $N^2C^{56}H^{47}O^{40}-N^2C^{16}H^{12}O^5 = 5C^8H^7O^7$ — Dies Verhalten erinnert an die Zusammensetzung der Hefe (s. S. 204). — Mulder zieht aus dieser Untersuchung den Schluss, „dass die Essigsäure der Pflanze bestimmt als Nahrung dient: eine Beobachtung, die um so mehr Aufmerksamkeit verdient, als gegenwärtig mehr als je behauptet wird, dass die organischen Materien erst völlig in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak zerfallen müssen, bevor sie den Pflanzen als Nahrung dienen können.“ A. a. O. S. 214.

saurem schwefelsauren Kali ($= KO+2SO^3+HO$) destillirt. Aus $PbO+C^4H^3O^3$ und $KO+2SO^3+HO$ wird $PbO+SO^3$, $KO+SO^3$ und $C^4H^3O^3+HO$. — Dies erste Hydrat, welches 15 p. C. Wasser enthält, von stechend saurem Geruch und Geschmack, krystallisirt unter 16° in breiten Blättern, kocht bei 114° und hat ein spec. Gewicht = 1,063. Beim Verdünnen mit Wasser nimmt das spec. Gewicht gegen die Analogie anderer Säuren anfangs zu, bis es bei einem Wassergehalt von ungefähr 35 p. C. = 1,080 geworden ist. Dies zweite Hydrat entspricht der Formel $C^4H^3O^3+3HO$. Beim weiteren Verdünnen nimmt das spec. Gewicht alsdann ab, so dass bei einem gewissen Punkt, wo der Wassergehalt bereits mehr als 50 p. C. ausmacht, das specifische Gewicht der verdünnten Säure wiederum 1,063 beträgt. Aus diesem Umstand erhellt, dass das specifische Gewicht keinen Maasstab für die Stärke der Essigsäure abgeben kann. Man berechnet daher den Essigsäuregehalt einer verdünnten Säure aus der Menge einer Basis, wie z. B. des Natrons, die zur Neutralisation eines bestimmten Gewichts der verdünnten Säure erfordert wird.

Die Essigsäure bildet sich ebenfalls, neben anderen Produkten, unter welchen sich namentlich Ameisensäure befindet, beim langsamen Verbrennen des Alkohols, das durch Davy's Platinspirale, oder noch leichter durch das feinvertheilte Platin oder *Platinschwarz* eingeleitet wird. Es wird unter diesen Umständen keine Bildung von Kohlensäure beobachtet, welches der oben ausgesprochenen Behauptung, dass das Auftreten der Kohlensäure bei dem gewöhnlichen Process der Essigbildung eine unwesentliche Erscheinung sei, zur Bestätigung dient. —

Die essigsauren Salze sind fast ohne Ausnahme leicht löslich in Wasser, und lassen sich leicht durch

den bekannten Geruch der Essigsäure, wenn diese durch eine stärkere Säure, am besten durch Schwefelsäure, ausgeschieden wird, erkennen. Zu den weniger löslichen Salzen gehört das essigsaure Quecksilberoxydul und Silberoxyd; daher denn die concentrirten Lösungen der übrigen essigsauren Salze durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd gefällt werden. Die Niederschläge bestehen in beiden Fällen aus weissen, glänzenden, krystallinischen Schuppen, die sich am Licht leicht schwärzen. Zusatz von Eisenchlorid färbt die Lösungen der essigsauren Salze roth. Die essigsauren Salze sind grösstentheils krystallisirbar; zu den wichtigsten gehören die folgenden.

Essigsaures Kali = $KO+C^4H^3O^3$ krystallisirt aus seiner concentrirten wässrigen Lösung sehr schwierig in Blättern, weil es im höchsten Grade zerfliesslich und löslich in Wasser ist. Wasser nimmt bei der gewöhnlichen Temperatur mehr als sein doppeltes Gewicht von diesem Salz auf. Wird das essigsaure Kali vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt es beim Erkalten zu einer feinblätterigen Masse. Es verdient bemerkt zu werden, dass man dies Salz nur bei Anwendung von vollkommen reiner Essigsäure farblos erhält, und dass dieselbe im Überschuss angewendet werden muss; im entgegengesetzten Fall bräunt sich die Auflösung während des Abdampfens.

Essigsaures Natron = $NaO+C^4H^3O^3+6HO$ krystallisirt leicht in grossen, farblosen, schiefen rhombischen Säulen, welche ziemlich luftbeständig sind, und sich in 3 Th. kaltem Wasser lösen. Beim Erkalten des entwässerten und geschmolzenen Salzes dringen aus der bereits erstarrten Oberfläche krystallisirte Auswüchse hervor, und das Ganze verwandelt sich in eine talkartige, schuppige Masse.

Essigsaurer Baryt = $BaO+C^4H^3O^3+3HO$, oder = $BaO+C^4H^3O^3+HO$, je nachdem das Salz bei einer Temperatur über oder unter 15° krystallisirt ist. Im ersten Fall bilden sich die Krystalle leicht in Form von farblosen, glänzenden, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, welche an der Luft verwittern; im letzten Fall erfolgt die Krystallisation schwierig. Das Salz löst sich nicht in Wasser, schwer in Weingeist.

Essigsaures Zinkoxyd = $ZnO+C^4H^3O^3+3HO$ krystallisirt in flachen, durchsichtigen, etwas biegsamen Blättchen, welche ebenfalls zum schiefen rhombischen System gehören, luftbeständig sind und sich leicht in Wasser lösen.

Essigsaures Bleioxyd = $PbO+C^4H^3O^3+3HO$ krystallisirt in farblosen, glänzenden, schiefen rhombischen Säulen, welche bei 58° in ihrem Krystallwasser schmelzen, dasselbe bei 100° vollständig verlieren, und beim Erkalten zu einer blätterigen Masse erstarren. Das Salz löst sich in 2 Th. kaltem Wasser, auch in Weingeist. Wird die wässrige Lösung mit einer hinreichenden Menge Bleioxyd digerirt, so bildet sich *basisch essigsaures Bleioxyd* = $3PbO+C^4H^3O^3+Aq$, welches schwierig in kleinen weissen Blättchen krystallisirt, und leicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird.

Essigsaures Kupferoxyd = $CuO+C^4H^3O^3+HO$ krystallisirt in grossen, glänzenden, dunkelgrünen, schiefen rhombischen Säulen, welche an der Luft verwittern, und sich in 13 Th. kaltem und 5 Th. kochendem Wasser, so wie in Weingeist lösen. Verschiedene Verbindungen dieses Salzes mit Kupferoxydhydrat kommen im Handel unter dem Namen *Grünspahn* vor.

Essigsaures Quecksilberoxydul = $Hg^2O+C^4H^3O^3$ scheidet sich beim Vermischen von neutralem salpetersauren Quecksilberoxydul mit einer überschüssigen Lösung von essigsaurem Natron in weissen, glimmerartigen Blättchen aus, welche sich nur in 300 Th. kaltem, leichter in kochendem Wasser lösen, dabei aber zum Theil in essigsaures Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zersetzt werden.

Essigsaures Silberoxyd = $AgO+C^4H^3O^3$ ist dem vorhergehenden sehr ähnlich, und lässt sich auf dieselbe Weise mit Hülfe von salpetersaurem Silberoxyd bereiten, da es über 200 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung erfordert. Da die wässrige Lösung dieses Salzes beim Abdampfen keine Zersetzung erleidet, so kann dasselbe vortheilhafter durch Auflösen von reinem Silberoxyd in heisser verdünnter Essigsäure bereitet werden.

Siebenzehntes Kapitel.

Verwesung der Holzfaser.

Wenn Holzfaser im feuchten Zustand längere Zeit der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt ist, erleidet sie allmälig eine Reihe von Veränderungen, welche im Wesentlichen darin bestehen, dass Sauerstoff absorbirt, Kohlensäure ausgehaucht, ein Theil des Wasserstoffs und Sauerstoffs der Holzfaser in Form von Wasser abgeschieden, und als Rückstand eine braune oder schwarze Substanz gebildet wird, welche man gewöhnlich mit dem Namen *Humus* oder *Humussäure* bezeichnet. Dieser Name darf indessen nicht zu der Vorstellung verleiten, dass der Humus unter allen Umständen ein und dieselbe chemische Beschaffenheit habe, und kann daher nur gelten als eine ge-

nerelle Bezeichnung der verschiedenen Produkte, die gemeinschaftlich aus der Verwesung der Holzfaser hervorgehen, deren Beschaffenheit aber theils von der Dauer dieses Processes, theils von Nebenumständen abhängt. So verdient namentlich hervorgehoben zu werden, dass die Gegenwart von Alkalien, so wie das Vorhandensein von anderen, besonders stickstoffhaltigen, faulenden Stoffen, welche nach Art der Fermente wirken, die Verwesung der Holzfaser beschleunigt.

Es kann daher nicht befremden, dass verschiedene Chemiker sehr abweichende Resultate bei der Untersuchung des Humus gefunden haben *).

Da die genannten Bedingungen, unter welchen Holzfaser verwest, in jedem bewachsenen Erdreich gegeben sind, indem hier die Überreste der abgestorbenen Pflanzen, gemengt mit den basischen Bestandtheilen des Bodens, und befeuchtet von den wässrigen Niederschlägen, den Einfluss der Atmosphäre erfahren: so bildet der Humus einen wesentlichen Bestandtheil der schwarzen Erdschicht, welche gewöhnlich mit dem Namen *Dammerde* belegt wird. Da aber die vegetabilischen Überreste, wenn sie auch der Hauptmasse nach aus Holzfaser oder Zellenstoff bestehen, auch noch andere, namentlich stickstoffhaltige, Bestandtheile enthalten, welche gleichzeitig zersetzt werden: so ist die Humusbildung in diesem Fall ein complicirterer Process, und die Deutung desselben schwieriger, als wenn es sich bloss um die Zersetzungsprodukte einer ungemengten Substanz, wie

*) Die neuesten und umfangreichsten Arbeiten über den Humus haben Mulder (Bulletin de sciences phys. et nat. de Néerlande, 1840. 1 — 102.) und Hermann (Journ. für pract. Chem. XXII. 65. XXIII. 375. XXV. 189. XXVII. 165. und XXVIII. 53) geliefert.

der Holzfaser, handelte. Aus diesem Grunde hat man die Zersetzungsprodukte, welche ein anderes Kohlenhydrat, der Rohrzucker, unter Einwirkung verdünnter Säuren liefert, wegen ihrer grossen Ähnlichkeit mit den Humussubstanzen als Ausgangspunkt gewählt, um, nach Feststellung dieser einfacheren Processe, daran die Theorie der Humusbildung anzuknüpfen.

Wird nämlich eine Lösung von Rohrzucker in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure (1 Th. Säure auf 30 — 40 Th. Wasser) eine Zeit lang bis zu einer Temperatur, die noch einige Grade unterhalb des Siedepunktes des Wassers liegt, erhitzt, so scheidet sich, auch ohne Luftzutritt, eine braune Substanz in Flocken ab, welche, ausgewaschen und bei 140° getrocknet, der Formel $C^{40}H^{16}O^{14}$ nach Mulder entspricht. Diese Substanz zerfällt bei der Behandlung mit Kalilauge in einen unlöslichen Antheil, *Ulmin*, welcher dieselbe Zusammensetzung, wie die ursprüngliche Substanz besitzt, und in einen löslichen, *Ulminsäure* $= C^{40}H^{14}O^{12} = C^{40}H^{16}O^{14} - 2HO$, welche mit dem Kali in Verbindung tritt, und aus dieser Verbindung durch stärkere Säuren ebenfalls in braunen Flocken abgeschieden werden kann. Im Äussern sind beide Körper nicht von einander zu unterscheiden, wohl aber durch ihr Verhalten zu reinem Wasser, in welchem das Ulmin unlöslich, die Ulminsäure dagegen löslich ist. Bei längerer Behandlung mit Alkalien geht indessen das Ulmin vollständig in Ulminsäure über, welches bei der einfachen Beziehung, in welcher beide Substanzen ihrer Zusammensetzung nach stehen, leicht erklärlich ist. Da diese Substanzen mehr Wasserstoff-, als Sauerstoffatome enthalten, so muss bei ihrer Entstehung aus dem Rohrzucker, einem Kohlenhydrat, gleichzeitig ein anderer

Körper gebildet sein, in welchem mehr Sauerstoff-, als Wasserstoffatome vorhanden sind. Dieser Körper ist Ameisensäure ($= C^2HO^3$). Die Entstehung des Ulmins aus dem Rohrzucker lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken, in welcher die Formel $C^6H^5O^5$ ein halbes Äquivalent wasserfreien Rohrzucker bezeichnet: $7C^6H^5O^5 = C^{40}H^{16}O^{14} + C^2HO^3 + 18HO$ (vergl. S. 43). Es ist indessen zu bemerken, dass nicht die ganze Menge des Rohrzuckers diese Zersetzung erleidet, dass vielmehr der grösste Theil desselben bei dem oben angedeuteten Process in eine andere Säure, *Glucinsäure* $= C^8H^5O^5$, umgewandelt wird, welche in der Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher sich die braunen Flocken von Ulmin und Ulminsäure abgeschieden haben.

Aus der aufgestellten Gleichung erhellt, dass der Sauerstoff der Atmosphäre an der Bildung des Ulmins und der Ulminsäure keinen Antheil nimmt. Wird dagegen Rohrzucker mit einer etwas weniger verdünnten Säure (Mulder nahm 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 10 Th. Wasser) mehrere Stunden lang unter dem Zutritt der Luft bis zum Sieden erhitzt, wobei das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden muss, so greift der Sauerstoff der Atmosphäre in den Zersetzungsprocess ein, und bewirkt dadurch die Bildung von Produkten, welche dem Ulmin und der Ulminsäure zwar sehr ähnlich sind, aber eine andere Zusammensetzung besitzen. Es bilden sich nämlich bei dieser Operation dunkelbraune Flokken, welche nach dem Trocknen schwarz erscheinen, und der Formel $C^{40}H^{15}O^{15}$ entsprechen. Auch diese Substanz liefert bei der Behandlung mit Ätzkalilauge einen unlöslichen, indifferenten Rückstand, *Humin*, von gleicher Zusammensetzung mit der ursprünglichen Substanz, und eine saure Verbindung, die *Humin-*

säure = $C^{40}H^{12}O^{12}$, welche mit dem Kali zusammentritt, und aus der Lösung durch stärkere Säuren in dunkelbraunen Flocken, die beim Trocknen schwarz werden, gefällt wird. Durch längere Einwirkung von Kali geht das Humin vollständig in Huminsäure über, indem $C^{40}H^{15}O^{15}-3HO = C^{40}H^{12}O^{12}$. Die Entstehung dieser Stoffe ist ebenfalls mit einer Bildung von Ameisensäure verbunden, und erklärt sich unter der Voraussetzung, dass 2 At. Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen werden, aus folgender Gleichung: $7C^6H^5O^5+2O = C^{40}H^{15}O^{15}+C^2HO^3+19HO$. Auch in diesem Fall erleidet nicht die ganze Zuckermenge die angegebene Zersetzung, indem ein Theil derselben in Glucinsäure und diese wiederum durch die Einwirkung von Sauerstoff in *Apoglucinsäure* = $C^{18}H^9O^8+2HO = 3C^8H^5O^5+11O-6CO^2-4HO$, übergeht. —

Die Ulmin- und Huminsäure sind ausgezeichnet durch ihre grosse Neigung, sich mit Ammoniak zu verbinden, und durch die Fähigkeit, das einmal aufgenommene Ammoniak unter solchen Umständen, wo andere Säuren dasselbe einbüssen würden, wenigstens zum Theil zurückzuhalten, so dass diese Ammoniaksalze den Charakter von quaternären organischen Verbindungen (vergl. Einleit. §. 7) annehmen. Wird z. B. ulminsaures Ammoniak (= $NH^4O+C^{40}H^{14}O^{12}$) in kohlensaurem Natron gelöst, und die Lösung durch Schwefelsäure gefällt, so wird ein Niederschlag gewonnen, welcher, bei 140° getrocknet, der Formel $NC^{80}H^{32}O^{25} = NH^4O+2C^{40}H^{14}O^{12}$ entspricht, woraus hervorgeht, dass weder das Natron, noch die Schwefelsäure im Stande war, das Ammoniak vollständig von der Ulminsäure zu trennen. —

Da diese künstlichen Zersetzungsprodukte des Rohrzuckers, das Ulmin und die Ulminsäure, so wie das

Humin und die Huminsäure, nicht allein im äusseren Ansehen, sondern auch in ihrem Verhalten gegen die Lösungsmittel, die Alkalien, und insbesondere gegen das Ammoniak sehr nahe mit den in der Natur vorkommenden Humussubstanzen übereinkommen: so nimmt Mulder an, dass die Holzfaser bei der Verwesung dieselben Veränderungen, wie der Rohrzucker bei der Einwirkung von Säuren erleide, und dass die fortwährend dunkler werdende Färbung, welche man an der verwesenden Holzfaser beobachtet, auf einer Verwandlung des anfänglich gebildeten Ulmins und der Ulminsäure in Humin und Huminsäure beruhe. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass Mulder nur in einem einzigen Fall das Vorkommen der Ulminsäure in der Natur (in einem braunen friesischen Torf, dessen Säure überdies, bei 140° getrocknet, der Formel $C^{40}H^{18}O^{16} = C^{40}H^{14}O^{12}+4HO$ [?] entsprach, also jedenfalls durch einen grösseren Wassergehalt von der künstlichen Ulminsäure verschieden war) nachgewiesen hat. In allen übrigen Fällen wurden Verbindungen erhalten, welche Sauerstoff und Wasserstoff im Wasserbildungsverhältniss enthielten, also zu den Huminsubstanzen gehörten.

Da, wie bereits oben erwähnt wurde, die verwesenden vegetabilischen Überreste neben Holzfaser oder Zellenstoff noch andere, namentlich stickstoffhaltige Bestandtheile enthalten, bei deren Zersetzung Ammoniak gebildet wird: so lässt sich bei der grossen Verwandtschaft der Humussäuren zu dieser Basis im Voraus erwarten, dass die in der Natur vorkommenden Humussäuren nicht im freien Zustand, sondern gebunden an Ammoniak in der Dammerde enthalten sind. Die Untersuchungen von Mulder bestätigen diese Vermuthung.

Um die Humussubstanzen aus der Dammerde auszuziehen, bediente sich Mulder folgenden Verfahrens. Die Erde wurde zuerst so lange mit kochendem Wasser ausgezogen, bis dies klar ablief; der Rückstand wurde hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, das braunschwarze Filtrat mit Schwefel- oder Salzsäure gefällt, und der gallertartige Niederschlag zuerst mit kaltem Wasser, dann mit kochendem Weingeist und endlich wiederum mit vielem kalten Wasser ausgewaschen. — Auf ähnliche Weise wurde bei der Darstellung der Humussubstanzen aus Torf verfahren, nur dass der Torf vor der Behandlung mit kohlensaurem Natron mit Weingeist ausgezogen wurde, um harzige Bestandtheile zu entfernen. — Die erhaltenen Humussubstanzen, welche sämmtlich Ammoniak und ausserdem einen grösseren oder geringeren Gehalt (2 — 12,5 p. C.) an anorganischen Bestandtheilen enthielten, wurden vor der Analyse bei 140° getrocknet. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

1) $NC^{40}H^{19}O^{18} = NH^4O + C^{40}H^{15}O^{17} = NH^4O + C^{40}H^{12}O^{14} + 3HO.$
2) $NC^{40}H^{19}O^{16} = NH^4O + C^{40}H^{15}O^{15} = NH^4O + C^{40}H^{12}O^{12} + 3HO.$
3) $NC^{40}H^{20}O^{17} = NH^4O + C^{40}H^{16}O^{16} = NH^4O + C^{40}H^{12}O^{12} + 4HO.$
4) $NC^{40}H^{21}O^{18} = NH^4O + C^{40}H^{17}O^{17} = NH^4O + C^{40}H^{12}O^{12} + 5HO.$
5) $N^2C^{40}H^{23}O^{17} = 2NH^4O + C^{40}H^{15}O^{15} = 2NH^4O + C^{40}H^{12}O^{12} + 3HO.$

Von diesen Humussubstanzen stammte 1) aus der Dammerde eines Baumgartens, 2) aus Torf vom harlemer See, 3) aus einem alten Stamm von *Salix alba*, 4) aus einem Garten, in welchem Johannisbeeren wuchsen, und 5) aus der Dammerde einer Wiese.

Es erhellt leicht, dass die mitgetheilten Formeln einer mehrfachen Deutung fähig sind. Das bemerkenswertheste Resultat besteht aber unabhängig von jeder weiteren Deutung darin, dass, wenn man von den empirischen Formeln die Elemente des Ammoniaks

oder Ammoniumoxyds in Abzug bringt, in allen Fällen, mit Ausnahme des ersten, ein Rest bleibt, in welchem gleich viel Sauerstoff- und Wasserstoffatome vorhanden sind, und welcher von der Formel der Holzfaser (des Zellenstoffs) durch einen namhaften Überschuss an Kohlenstoff verschieden ist. Demnach würde sich der Process der Humusbildung in den meisten Fällen sehr einfach durch ein blosses Austreten von Wasser aus der Holzfaser erklären lassen; nur für den ersten Fall, wo die Säure sich durch einen Überschuss an Sauerstoff auszeichnet, (und daher von Mulder den Namen *Geinsäure* erhalten hat,) würde diese Erklärung nicht passen. Abgesehen von der Geinsäure würden sich also die in der Natur vorkommenden Humussäuren als veränderliche Kohlenhydrate ($C^{40}H^{15}O^{15}$, $C^{40}H^{16}O^{16}$, $C^{40}H^{17}O^{17}$ u. s. w.) darstellen; denn dass Mulder, gestützt auf die Zusammensetzung der künstlich aus Zucker bereiteten Huminsäure ($= C^{40}H^{12}O^{12}$), in den unter 2 — 5 aufgeführten Ammoniaksalzen überall eine Säure von derselben Zusammensetzung voraussetzt, und nur einen verschiedenen Wassergehalt in diesen Salzen annimmt, ist ein durchaus willkührliches Verfahren, das schon aus dem Grunde unzulässig ist, weil die genannten Salze alle bei derselben Temperatur (140°) getrocknet waren. Dazu kommt, dass die Eigenschaften der natürlich gebildeten Humussubstanzen, wie Mulder selbst gezeigt hat, in manchen Punkten von denen der künstlichen Huminsäure abweichen. So sind namentlich die ersteren in mehreren Lösungen von Salzen auflöslich, von welchen das künstliche huminsaure Ammoniak nicht gelöst wird. Ferner geht aus der Darstellung der natürlichen Humussubstanzen hervor, dass in diesen das Ammoniak fester gebunden ist, als im künstlichen huminsauren

Ammoniak, welches bei einer gleichen Behandlung, wie S. 218 angegeben worden ist, die Hälfte seiner Basis einbüsst. Aus diesen Gründen behauptet Mulder auch keineswegs die Identität der künstlichen und natürlichen Verbindungen, sondern betrachtet erstere als eine polymere Modifikation der letzteren, belegt aber dessenungeachtet beide mit dem gemeinschaftlichen Namen Huminsäure. —

Unter den oben angeführten Kohlenhydraten scheint die Verbindung $C^{40}H^{15}O^{15}$, als die kohlenstoffreichste, das letzte organische Produkt der Verwesung der Holzfaser zu sein. Reducirt man diese Formel auf ihren einfachsten Ausdruck $C^8H^3O^3$, so tritt sie in eine einfache Beziehung zur Essigsäure $C^4H^3O^3$, welche ebenfalls als ein Zersetzungsprodukt der Holzfaser, wenn diese der trocknen Destillation unterworfen wird (s. u.), bekannt ist *). —

An die abgehandelten Humussubstanzen schliessen sich zwei Säuren, die *Quellsäure, Ac. crenicum*, und die *Quellsatzsäure, Ac. apocrenicum*, welche zuerst von Berzelius **) im Quellwasser aufgefunden, später aber von Mulder auch in der Dammerde nachgewiesen worden sind. Es unterscheiden sich diese beiden Säuren von den abgehandelten durch ihre Löslichkeit in Wasser und Weingeist, und lassen sich daher auch nicht aus ihren Verbindungen mit Alkalien durch Säuren fällen. Ihre Darstellung geschieht auf

*) Wenn Protein unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft mit Salzsäure gekocht wird, zerfällt es in Ammoniak und in eine humusartige Substanz, deren Zusammensetzung ebenfalls durch die Formel $C^8H^3O^3$ ausgedrückt wird. Die Ableitung dieses Körpers aus dem Protein ist ebenfalls sehr einfach, denn $N^2C^{16}H^{12}O^5+O = 2(NH^3+C^8H^3O^3)$. — Vgl. Mulder a. a. O. S. 74.

**) Ann. der Pharm. VI. 241.

folgendem Wege. Der alkalische Auszug der Dammerde wird mit Essigsäure übersättigt, die gefällte Humussubstanz abfiltrirt, und das Filtrat so lange mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, als ein brauner Niederschlag von quellsatzsaurem Kupferoxyd entsteht. Die von diesem letzteren abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, und abermals mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, worauf sich ein grünlich weisser Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd bildet. Aus den ausgewaschenen Niederschlägen lässt sich das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff abscheiden u. s. w. Da die Quellsäure an der Luft sehr schnell in Quellsatzsäure übergeht, so muss die Abdampfung ihrer wässrigen Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure geschehen.

Die *Quellsäure* = $C^{24}H^{12}O^{16}$ nach Mulder, bildet eine gelbe, durchsichtige, unkrystallinische Masse, welche anfangs stechend sauer, später adstringirend schmeckt, und Lackmus röthet. Sie ist in Wasser und Weingeist löslich.

Die *Quellsatzsäure* = $C^{48}H^{12}O^{24}$ nach Mulder, bildet eine braune extractähnliche Masse von adstringirendem Geschmack. Sie löst sich leichter in Weingeist, als in Wasser.

Achtzehntes Kapitel.

Milch- und Buttersäuregährung.

Nach den Untersuchungen von Boutron und Fremy *) besitzen die meisten Kohlenhydrate der ersten Gruppe, besonders aber Dextrin, Milch- und Traubenzucker, die Fähigkeit, unter dem Einfluss gewis-

*) Ann. der Chem. u Pharm. XXXIX 181.

ser Fermente sich in Milchsäure zu verwandeln. Zu den, die Milchsäuregährung hervorrufenden Fermenten gehören viele indifferente stickstoffhaltige Verbindungen, sowohl vegetabilischen, als animalischen Ursprungs, namentlich Diastas, Käsestoff und Magenschleimhaut. Die genannten Stoffe erlangen diese gährungserregende Kraft aber erst durch eine Veränderung, welche sie erleiden, wenn sie einige Tage im feuchten Zustand an der Luft liegen. Nachdem diese Veränderung eingetreten ist, setzt sich die Milchsäuregährung eben so wohl in verschlossenen, wie in offenen, der Luft ausgesetzten Gefässen fort. Aus diesem Umstand, so wie aus der Zusammensetzung der Milchsäure, welche im wasserfreien Zustand der Formel $C^6H^5O^5$ entspricht, geht hervor, dass die Milchsäuregährung zur zweiten Kategorie der Gährungsprocesse gehört, bei welchen die gährende Substanz eine blosse Molekular-Änderung erleidet, denn

$$\overbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}^{\text{Dextrin}} = \overbrace{2C^6H^5O^5}^{\text{Milchsäure}}$$

$$\overbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}^{\text{Traubenzucker}} = \overbrace{2(C^6H^5O^5+HO)}^{\text{Milchsäurehydrat}}.$$

Die Milchsäuregährung wird wie die übrigen Gährungsprocesse durch eine gewisse Wassermenge bedingt, und verläuft am besten bei einer Temperatur zwischen 30—40°. Auch muss bemerkt werden, dass diese Gährung durch eine gewisse Menge freier Milchsäure unterbrochen wird, und dass man daher, wenn die genannten Kohlenhydrate vollständig in Milchsäure umgewandelt werden sollen, die gebildete Säure von Zeit zu Zeit an eine Basis übertragen muss.

Wöhler *) schreibt folgende sehr einfache Methode zur Darstellung der Milchsäure vor. Man

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 149.

schüttet in (2 Pfund) saure Molken (1 Unze) fein geriebenen Milchzucker und (eben so viel) feine Eisenfeilspähne, und digerirt das Gemisch, unter öfterem Umschütteln, mehrere Tage lang bei einer Temperatur von ungefähr 30 — 40°. Das Eisen löst sich in der freien Milchsäure allmälig unter schwacher Entwicklung von Wasserstoffgas auf, indem aus dem zugesetzten Milchzucker von Neuem Milchsäure gebildet wird. Sobald man bemerkt, dass der Milchzucker aufgelöst ist, schüttet man eine neue Portion Milchzucker hinzu, und fährt mit dieser Operation so lange fort, bis sich eine hinreichende Menge milchsaures Eisenoxydul als ein weissliches Pulver auf dem Boden des Gefässes abgesetzt hat. Alsdann erhitzt man die ganze Masse bis zum Sieden, und filtrirt sie siedend heiss in ein verschliessbares Gefäss. Beim Erkalten setzt sich das milchsaure Eisenoxydul = $FeO+C^6H^5O^5+3HO$ in grünlich weissen Krystallkrusten ab, die durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden können. — Bei Anwendung von Zink statt des Eisens erhält man auf dieselbe Weise und mit derselben Leichtigkeit milchsaures Zinkoxyd = $ZnO+C^6H^5O^5+3HO$ in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Um die Milchsäure im isolirten Zustand zu erhalten, überträgt man dieselbe zuerst an Baryt, und zersetzt alsdann die wässrige Lösung des milchsauren Baryts durch Schwefelsäure.

Das concentrirte Milchsäurehydrat = $C^6H^5O^5+HO$ bildet eine farblose, syrupsdicke Flüssigkeit von 1,215 spec. Gew., besitzt keinen Geruch, schmeckt stark sauer, und lässt sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss mischen. Wird dies Hydrat bis zu

einer Temperatur über 130° erhitzt, so verflüchtigt sich reines Wasser, das nur eine Spur von Milchsäure mit fortreisst, und es bleibt zuletzt ein fester Rückstand von schwach gelblicher Farbe, welcher leicht in Alkohol und Äther, aber fast nicht in Wasser löslich ist. Diese Substanz ist wasserfreie Milchsäure, welche durch anhaltendes Sieden mit Wasser, oder durch längere Berührung mit kaltem Wasser wieder in gewöhnliche Milchsäure umgewandelt werden kann. Die wasserfreie Milchsäure erleidet beim weiteren Erhitzen so lange keine Veränderung, bis die Temperatur auf ungefähr 250° gestiegen ist. Bei dieser Temperatur entwickeln sich Kohlenoxydgas und Kohlensäure, und neben anderen Produkten bildet sich ein krystallinisches Sublimat, *Lactid* = $C^6H^4O^4$, welches aus seiner alkoholischen Lösung in rhombischen Tafeln krystallisirt, und die merkwürdige Eigenschaft besitzt, in Berührung mit Wasser wieder in gewöhnliche Milchsäure überzugehen *).

Die milchsauren Salze sind grösstentheils in Wasser leicht löslich. Beim gelinden Erhitzen mit ihrem 5—6fachen Gewicht Schwefelsäure entwickeln sie eine reichliche Menge Kohlenoxydgas. Ihre wässrigen Lösungen erleiden beim Zusatz von Eisenchlorid keine Veränderung. —

Wenn eine Zuckerlösung längere Zeit mit Käsestoff, am besten bei einer Temperatur zwischen 30 und 40°, in Berührung bleibt, so tritt, wie Pelouze und Gélis **) zuerst beobachtet haben, anstatt der Milchsäuregährung ein neuer Process ein, bei welchem Kohlensäure und Wasserstoffgas entweichen,

*) Vergl. Pelouze in den Ann. der Chem. u. Pharm. LIII. 112.

**) Pogg. Ann. LIX. 625.

und *Buttersäure* gebildet wird. Die Zersetzung, welche der Zucker hierbei erleidet, ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

Traubenzucker Buttersäurehydrat

$$\overbrace{C^{12}H^{12}O^{12}} = \overbrace{C^8H^7O^3+HO}+4CO^2+4H.$$

Der Käsestoff wird zur Einleitung dieses Processes ohne Zweifel erst durch eine weitere Veränderung befähigt, welche er unter dem fortgesetzten Einfluss des Sauerstoffs der Atmosphäre erleidet. Es ist zweckmässig, der gährenden Zuckerlösung sogleich so viel gepulverten kohlensauren Kalk zuzusetzen, dass alle gebildete Buttersäure durch den Kalk gesättigt wird.

Trauben- und Milchzucker sind nicht die einzigen Substanzen, welche in Buttersäuregährung übergehen können, denn Nöllner *) hat beobachtet, dass feuchter weinsaurer Kalk, welcher hefige Theile enthält, in heissen Sommertagen unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure in Gährung übergeht, und dass dabei eine flüchtige Säure gebildet wird, welche er unter dem Namen *Pseudoessigsäure* beschreibt, die aber im Wesentlichen aus Buttersäure mit etwas beigemengter Essigsäure besteht. Die Entstehung der Buttersäure aus Weinsäure erhellt aus folgender Gleichung:

Weinsäure Buttersäurehydrat

$$\overbrace{4C^4H^2O^5} = \overbrace{C^8H^7O^3+HO}+8CO^2.$$

Von der Buttersäure und ihren Salzen wird in der Thierchemie weiter die Rede sein.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVIII. 299.

Neunzehntes Kapitel.

Gährung des Amygdalins.

Das Amygdalin, der oben S. 174 abgehandelte, charakteristische Bestandtheil der bitteren Mandeln, erleidet, wie Liebig und Wöhler *) gezeigt haben, eine sehr merkwürdige Zersetzung, wenn es mit dem S. 55 erwähnten eiweissartigen Stoff der Mandeln, dem *Emulsin* oder *Synaptas*, in wässriger Lösung zusammengebracht wird. Die Einwirkung beider giebt sich fast augenblicklich durch Entwicklung eines Geruchs nach Blausäure zu erkennen, denn *Blausäure* und *Bittermandelöl* $= C^{14}H^{6}O^{2}$ sind die beiden charakteristischen Produkte dieser Gährung. Es zeichnet sich demnach dieser Gährungsprocess vor den früher abgehandelten durch seinen raschen Verlauf aus, wenn gleich die vollständige Zersetzung des Amygdalins erst nach einigen Stunden einzutreten scheint. Im Übrigen wird auch diese Gährung durch eine gewisse Wassermenge bedingt, und durch eine Temperatur von 30 — 40° begünstigt. Dagegen verliert das Emulsin, wenn es durch Erhitzen seiner wässrigen Lösung coagulirt ist, so wie durch Behandlung mit kochendem Alkohol, seine Wirkung auf das Amygdalin.

Bittermandelöl und Blausäure sind nicht die einzigen Produkte der Zersetzung des Amygdalins; mit Sicherheit ist auch die Entstehung von Zucker von Liebig und Wöhler nachgewiesen, und wahrscheinlich findet auch eine Bildung von Ameisensäure bei diesem Process Statt. Liebig und Wöhler entwerfen folgendes Schema, um die Entstehung der genannten Produkte anschaulich zu machen:

*) Pogg. Ann. XLI. 359.

1 At.	Blausäure . .	=	NC^2H
2 „	Bittermandelöl .	=	$C^{28}H^{12}O^4$
1 „	Zucker . . .	=	$C^6H^5O^5$
2 „	Ameisensäure .	=	$C^4H^2O^6$
7 „	Wasser . . .	=	H^7O^7
1 At.	Amygdalin . .	=	$NC^{40}H^{27}O^{22}$

Das Bittermandelöl stimmt in seinen physischen Eigenschaften mit den ätherischen Oelen überein. Es bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, brennendem Geschmack und von 1,043 spec. Gew. Es siedet bei 180°, löst sich in 30 Th. Wasser, und lässt sich mit Weingeist und Äther in jedem Verhältniss mischen. Über das Verhältniss des Bittermandelöls zur Benzoesäure s. S. 118 und 119. —

Auf einem ähnlichen Vorgang, wie die Bildung des Bittermandelöls aus dem Amygdalin, scheint die Bildung des ätherischen *Senföls* bei der Destillation des Samens von *Sinapis nigra* mit Wasser zu beruhen, da das Senföl eben so wenig, wie das Bittermandelöl, fertig gebildet in den Samen vorkommt. Der schwarze Senfsame enthält daher sehr wahrscheinlich eine dem Amygdalin analoge Substanz, welche in Berührung mit dem eiweissartigen Bestandtheil dieses Samens, dem *Myrosin,* unter Vermittlung von Wasser eine Zersetzung erleidet, in Folge deren Senföl gebildet wird. Das Senföl ist eine schwach gelbliche, durchdringend riechende und zu Thränen reizende, blasenziehende Flüssigkeit, welche bei 143° siedet, und deren spec. Gew. = 1,015 ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $NC^8H^5S^2$, welche vielleicht mit dem Ausdruck C^6H^5S+CyS (= $C^6H^5S+NC^2S$) zu vertauschen ist. Hiernach wäre das Senföl als eine Verbindung von Schwefel-

cyan mit einem Körper zu betrachten, der wenigstens in der Zusammensetzung mit dem kürzlich von Wertheim *) entdeckten *Knoblauchöl* = C^6H^5S, welches bei der Destillation der Zwiebeln von *Allium sativum* mit Wasser gewonnen wird, übereinstimmt. Da dies Oel das Vermögen besitzt, sich mit Schwefelmetallen, z. B. mit Schwefelplatin = $C^6H^5S + PtS^2$, zu verbinden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass es sich auch mit Schwefelcyan verbinden könne. Eine solche Verbindung würde entweder identisch oder wenigstens isomer mit dem Senföl sein. Das durch wiederholte Destillation unterhalb seines Siedepunktes gereinigte, durch Chlorcalcium entwässerte und über Kalium rectificirte Knoblauchöl bildet eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche specifisch leichter als Wasser ist, und unter dem Druck seiner eignen Dämpfe ohne Zersetzung im Sieden erhalten werden kann, während das rohe Knoblauchöl schon bei 140° eine dunkelbraune Farbe annimmt, und bei 150° unter Entwicklung von erstickenden Dämpfen und mit Hinterlassung einer klebrigen, schwarzbraunen Masse zersetzt wird. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

*) Ann. der Chem u. Pharm. LI. 289.

Abtheilung II.

Produkte der Einwirkung höherer Temperaturen.

Zwanzigstes Kapitel.

Von der trocknen Destillation im Allgemeinen.

Unter trockner Destillation versteht man das Erhitzen organischer, nicht flüchtiger Substanzen in geeigneten Gefässen, die vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt, und zum Auffangen der entstehenden Produkte mit Vorlage, Gasleitungsrohr und pneumatischer Wanne versehen sind.

Als leitender Grundsatz in diesem Gebiet gilt zunächst der Satz, dass die Wärme bei *hinlänglicher* Steigerung das unter dem Einfluss der Lebenskraft hergestellte Gleichgewicht der Atome, den organischen Typus, zu zerstören, und die Elemente nach den Gesetzen des anorganischen Chemismus zu gruppiren sucht. Wäre dies vollständig der Fall, so müssten die Produkte der trocknen Destillation nicht allein sehr einfach ausfallen, sondern auch bei allen organischen Substanzen im Wesentlichen mit einander übereinstimmen, indem bei Anwendung stickstofffreier Pflanzenstoffe ausser Wasser nur oxydirter und hydrogenisirter Kohlenstoff, nebst isolirtem Kohlenstoff und Wasserstoff; bei Anwendung stickstoffhaltiger Verbindungen dagegen neben den genannten Sub-

stanzen nur Ammoniak, Cyan und freies Stickgas als Produkte der trocknen Destillation auftreten könnten. Alle ternären Verbindungen dagegen, die als solche den Stempel der Lebenskraft an sich tragen, würden ausgeschlossen sein.

Wenn dessen ungeachtet das Studium der Produkte der trocknen Destillation im höchsten Grade verwickelt ist, so liegt der Grund zum Theil darin, dass die der trocknen Destillation unterworfenen Substanzen nicht gleich von Anbeginn an den Einfluss der oben vorausgesetzten hohen Temperaturgrade erfahren, da die Erhitzung in der Regel allmälig geschieht, und selbst in dem Fall, wo die organische Substanz gleich anfangs in einen glühenden Destillationsapparat versetzt wird, die Temperatur des letzteren sich nicht augenblicklich durch die ganze Masse verbreitet, sondern das Innere derselben, begünstigt durch das im Allgemeinen schlechte Wärme-Leitungsvermögen organischer Substanzen, so wie durch die statt habende reichliche Gasbildung und die davon abhängige Wärmeverschluckung, längere oder kürzere Zeit auf niedrigeren Temperaturgraden verweilt. Dazu kommt dann, dass die organischen Verbindungen, nachdem sie einen Theil ihrer Elemente in Form von Wasser, Kohlensäure u. s. w. verloren haben, dadurch der weiteren Einwirkung der Wärme entgehen, dass sie in *flüchtige* Produkte umgewandelt werden, und somit Gelegenheit finden, einen Theil ihres organischen Typus zu behaupten. Auch ist es eine häufig beobachtete Thatsache, dass die flüchtigen Produkte der trocknen Destillation manche, an sich nicht flüchtige Substanzen, wie Harz, Pech u. a. m. mit sich fortreissen, und auf diese Weise die Zahl der oben angeführten Produkte auf die mannigfaltigste Art vermehren.

Aus dem Gesagten ergiebt sich unmittelbar, dass die Produkte der trocknen Destillation nicht bloss in den auf einander folgenden Perioden derselben, sondern auch nach der Leitung der Temperatur bei einer und derselben Substanz verschieden ausfallen müssen. Und in der That bestätigt die Erfahrung diese Folgerung, indem sich grösstentheils nur in der ersten Hälfte der Destillation ternäre Produkte bilden, denen in der zweiten die binären, oft gemeinschaftlich mit freiem Wasserstoff- und Stickstoffgas folgen, während zuletzt, wenn die Masse in der Retorte glüht, Kohle als Rückstand bleibt. Auch lehrt die Erfahrung, dass die Produkte einer und derselben Substanz nicht allein ihrer relativen Menge, sondern auch ihrer Art nach, verschieden ausfallen, wenn Änderungen in der Leitung des Feuers vorgenommen werden.

Als ein Beweis, einerseits für die tief eingreifende Zersetzung, welche die organischen Verbindungen durch die Einwirkung höherer Temperaturen erleiden, andererseits für die Hartnäckigkeit, mit welcher die Produkte der Lebenskraft den letzten Rest ihrer organischen Constitution zu vertheidigen wissen, verdient hervorgehoben zu werden, dass sich unter den Produkten der trocknen Destillation viele *binäre* Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen und Verdichtungsgraden vorfinden, die noch in so fern als *organische* Verbindungen angesprochen werden müssen, als sie sich nicht durch direkte Vereinigung der genannten Elemente erzeugen lassen. —

Verfolgt man den Gang der trocknen Destillation im Allgemeinen, so entwickelt sich zuerst Wasser, welches anfänglich in den meisten Fällen als ein Edukt der organischen Substanz zu betrachten ist; dann erscheinen weisse Dämpfe, begleitet von reichlicher

Gasentwicklung, wodurch ein Theil der Dämpfe unverdichtet fortgerissen wird, und zugleich verdichten sich in der Vorlage eine wässrige und eine ölige Flüssigkeit, deren anfängliche Farblosigkeit bei den nachfolgenden Portionen allmälig durch Gelb und Braun in Schwarz übergeht, während die Fluidität in stetem Abnehmen begriffen ist, bis endlich nur Gase erscheinen, und zuletzt ein kohliger Rückstand in der Retorte bleibt.

Die sich bildenden Gase bestehen bei stickstofffreien Substanzen aus oxydirtem und hydrogenisirtem Kohlenstoff, und zwar in der ersten Periode am reichlichsten aus Kohlensäure, dem Kohlenoxydgas folgt, in der zweiten am reichlichsten aus ölbildendem Gas und Sumpfluft, weil der Wasserstoff zu Anfang Sauerstoff zur Wasserbildung vorfindet, später dagegen, in Ermanglung des Sauerstoffs und begünstigt durch die höhere Temperatur, seine Verwandtschaft zum Kohlenstoff geltend macht. Zu diesen gasförmigen Produkten gesellt sich bei stickstoffhaltigen Substanzen noch das Ammoniak, welches indessen nicht isolirt, sondern gebunden an Kohlensäure und Essigsäure übergeht.

Einundzwanzigstes Kapitel.

Produkte der trocknen Destillation des Holzes.

Ausser den Gasen, welche sich bei der trocknen Destillation des Holzes entwickeln, und der Kohle, welche in den Destillationsgefässen zurückbleibt, sammeln sich in den Verdichtungsbehältern zwei Flüssigkeitsschichten an: eine specifisch schwerere, wässrige, der s. g. rohe *Holzessig*, und eine obenauf schwimmende von dicker ölartiger Beschaffenheit, der

s. g. *Holztheer*. Beide sind complicirte Gemenge von verschiedenen Stoffen.

Der rohe Holzessig besteht im Wesentlichen aus Wasser, Essigsäure, Holzgeist und Xylit, welche ausserdem noch einige andere Stoffe in geringerer Menge aufgelöst enthalten. Da die Essigsäure bereits im sechszehnten Kapitel abgehandelt worden ist, so braucht hier nur erwähnt zu werden, dass die Bildung dieser Säure aus der Holzfaser auf einem sehr einfachen Vorgang zu beruhen scheint, indem $3C^4H^3O^3 = C^{12}H^9O^9$, welche letztere Formel Payen (vergl. S. 22) für den wasserfreien Zellenstoff aufstellt.

Da Holzgeist und Xylit beide einen sehr niedrigen Siedepunkt besitzen, so stellt man dieselben zuerst im unreinen Zustand durch Destillation des rohen Holzessigs dar, indem man die bei dieser Operation zuerst übergehenden Antheile für sich auffängt. Zur weiteren Reinigung wird das Destillat mit Kalkhydrat, um Essigsäure zu binden, geschüttelt, durch Behandlung mit Kohle entfärbt, und aufs Neue rectificirt. Die abdestillirte Flüssigkeit wird darauf mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht, theils um das Wasser zu entfernen, theils um Holzgeist und Xylit von einander zu trennen. Der Holzgeist besitzt nämlich die Eigenschaft, mit Chlorcalcium eine Verbindung einzugehen, welche bis auf 100° erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Wird daher das Gemenge von Holzgeist und Xylit im Wasserbade über Chlorcalcium destillirt, so verflüchtigt sich der Xylit. Wenn der Rückstand alsdann mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen wird, so geht zu Anfang grösstentheils reiner Holzgeist über, der nur durch Destillation über gebrannten Kalk rectificirt zu werden braucht. Im reinen Zustand reagirt derselbe weder auf die Pflanzenpigmente, noch

auf salpetersaures Quecksilberoxydul (ein schwarzer Niederschlag mit dem letzteren würde beigemengtes Ammoniak anzeigen), und lässt sich ohne Trübung mit Wasser mischen (im entgegengesetzten Fall würde ätherisches Oel zugegen sein). Von der Abwesenheit des Wassers überzeugt man sich durch das specifische Gewicht, welches bei 20° dem des absoluten Alkohols nahe kommt, indem es 0,789 beträgt.

Der *Holzgeist* ist farblos, sehr dünnflüssig, von eigenthümlichem Geruch, der zugleich an Alkohol und an Essigäther erinnert, und von beissend aromatischem Geschmack. Er lässt sich mit Wasser, Alkohol und Äther mischen, siedet bei etwas über 66°, und zeigt als Dampf ein spec. Gewicht = 1,120. Die Zusammensetzung des Holzgeistes entspricht der Formel $C^2H^4O^2$. Berechnet man nach dieser Formel das spec. Gewicht des Dampfes unter der Voraussetzung, dass 2 Vol. Kohlenstoffgas, 8 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Sauerstoffgas auf 4 Vol. condensirt sind, so erhält man die Zahl 1,109.

Da der Holzgeist, wie weiter unten gezeigt werden soll, unter gewissen Umständen in Wasser und einen Körper von der Zusammensetzung C^2H^3O zerfällt, so lässt er sich als ein Hydrat dieses Körpers ($= C^2H^3O+HO$) betrachten, und reiht sich dadurch an den Alkohol und das Kartoffelfuselöl (vgl. S. 207).

Der *Xylit* bildet eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack, welche bei 62° siedet, und deren spec. Gew. = 0,816 ist. Er lässt sich mit Wasser, Alkohol, Äther und Holzgeist in jedem Verhältniss mischen. Seine Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{12}H^{12}O^5$, welche aus später anzugebenden Gründen mit der rationellen Formel $2C^2H^3O+C^8H^6O^3$ zu vertauschen ist.

Demnach enthalt der Xylit denselben Körper (C^2H^3O) wie der Holzgeist, aber nicht mit Wasser, sondern mit $C^8H^6O^3 = 2C^4H^3+3O$, d. h. mit *unteracetyliger Säure* (vgl. S. 209) verbunden.

Bei der Trennung des Xylits vom Holzgeist geht gemeinschaftlich mit dem ersteren in geringer Menge ein Körper über, der den Namen *Mesit* erhalten hat. Der Mesit lässt sich vom Xylit scheiden, wenn man das Gemenge beider so lange im Wasserbade destillirt, bis das Destillat beim Vermischen mit Wasser anfängt, getrübt zu werden. Der Rückstand besteht aus wasserhaltigem Mesit, welcher über Chlorcalcium zu rectificiren ist, und alsdann eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und Geschmack bildet, und bei 70° siedet. Der Mesit besitzt die Formel $C^6H^6O^2 = C^2H^3O+C^4H^3O$, nach welcher derselbe ebenfalls als eine Verbindung des Körpers C^2H^3O mit Acetyloxyd (Aldehyd) betrachtet werden kann. —

Der oben erwähnte Holztheer vereinigt in sich eine grosse Menge von verschiedenen Stoffen, deren Trennung grösstentheils auf sehr umständlichen Operationen beruht. Auch ist anzunehmen, dass ein Theil der Stoffe, welche Reichenbach *) und Andere aus dem Theer abgeschieden haben, erst durch neue Zersetzungen, welche die Bestandtheile des Theers unter der Einwirkung der angewendeten Reagentien u. s. w. erfuhren, gebildet worden sind.

Folgende sind die wichtigsten unter diesen Stoffen. Es ist jedoch zu bemerken, dass die nachfolgenden Stoffe zum Theil auch bei der trocknen Destillation anderer organischen Stoffe gebildet werden, und dass zugleich mehrere Stoffe angehängt worden sind, die im Steinkohlentheer vorkommen.

*) Ann. der Pharm. IV. 275. VI. 202. VIII. 216. XII. 323.

Paraffin ist gemeinschaftlich mit *Eupion* in der ölartigen Flüssigkeit enthalten, welche man bei der trocknen Destillation organischer Substanzen erhält. Unterwirft man diese ölartige Flüssigkeit aufs Neue der Destillation, so geht zu Anfang eine wässrige Flüssigkeit, auf welcher ein Oel schwimmt, über, bis nach einiger Zeit ein ölartiger Körper erscheint, der in diesen Flüssigkeiten untersinkt. Beim Erscheinen dieses Körpers wird die Vorlage gewechselt, und die Destillation bis zur Verkohlung des in der Retorte enthaltenen Rückstandes fortgesetzt. Wiederholt man diese Operation noch mehrere Male mit dem Destillat, so besteht dieses zuletzt aus einem Gemenge von Paraffin und Eupion mit brenzlichem Oel. Letzteres wird durch Zusatz von Schwefelsäure zersetzt, und die Flüssigkeit, an einem warmen Ort der Ruhe überlassen, setzt an der Oberfläche ein Gemenge von Paraffin und Eupion, das beim Erkalten eine talgartige Masse bildet, ab. Beim Auflösen in kochendem Alkohol krystallisirt das Paraffin beim Erkalten in glänzenden Blättchen, während das Eupion gelöst bleibt. Das Paraffin schmilzt bei 44° zu einem klaren Oel, und gesteht beim Erkalten zu einer weissen Masse, die weder durch concentrirte Säuren und Alkalien, noch durch Chlor oder Kalium verändert wird, und diesem Verhalten ihren Namen *(parum affinis)* verdankt. Es löst sich wenig in kaltem und nur in ungefähr 30 Th. kochendem Alkohol, leicht dagegen in Äther und Terpenthinöl. Die Zusammensetzung des Paraffins ist dieselbe, wie die des ölbildenden Gases, entspricht also der Formel CH. Sein spec. Gewicht in Dampfform ist unbekannt.

Eupion, in der oben angeführten alkoholischen Lösung, aus welcher das Paraffin herauskrystallisirt ist, enthalten, hat man bisher nicht ganz frei von

fremden Beimengungen erhalten können. Wie es bisher dargestellt wurde, bildet es eine durchsichtige, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von von 0,74 spec. Gewicht. Nach einer früheren Angabe von Reichenbach siedet es bei 169°, nach einer späteren bei 47°, aus welchem Schwanken des Siedepunktes hervorgeht, dass das Eupion ein Gemenge mehrerer Flüssigkeiten ist. Das Eupion löst sich nicht in Wasser, dagegen in 3 Theilen absolutem Alkohol bei 18°, ebenfalls in Äther. Von concentrirten Säuren und Alkalien wird es nicht verändert; Kalium lässt sich unoxydirt darin aufbewahren. Nach Hess hat es die Zusammensetzung des ölbildenden Gases, und, abgesehen von dem Geruch, fast ganz dieselben Eigenschaften, wie die *Naphta* oder das *Steinöl,* welches an mehreren Orten (besonders an den Ufern des Caspischen Meeres) gemeinschaftlich mit Wasser aus der Erde hervorquillt. Da diese Orte gewöhnlich in der Nähe von Vulkanen liegen, so gewinnt die Vermuthung, dass die Naphta der Zersetzung organischer Substanzen, wie der Steinkohle, durch Feuer ihre Entstehung verdanke, grosse Wahrscheinlichkeit. Neuere Untersuchungen von Hess über die Naphta haben gelehrt, dass dieselbe bei einer noch so oft wiederholten Destillation kein Destillat von constantem Siedepunkt liefert, dass vielmehr der flüchtigere Theil bei 80° zu sieden anfange, das eigentliche Kochen der ganzen Flüssigkeit aber erst bei ungefähr 130° eintrete; dass ferner die Zusammensetzung der Naphta der Formel CH oder C^6H^6 entspreche, während Saussure und Dumas die Formel C^6H^5 aufstellten; und dass endlich bei der Destillation des Theers eine mit der Naphta fast ganz übereinstimmende Flüssigkeit (Eupion?) erhalten wird, welcher nur der starke Geruch der Naphta ab-

geht. Die Naphta lässt sich in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Alkohol, Äther, fetten und flüchtigen Oelen mischen; Alkohol von 0,835 löst nur $\frac{1}{4}$ seines Gewichts.

Kreosot, von κρεας, Fleisch, und σωζειν, bewahren, bildet denjenigen Bestandtheil des Rauches, so wie anderer Produkte der trocknen Destillation, welchem die Eigenschaft zukommt, das Fleisch längere Zeit vor der Fäulniss zu bewahren. Der Holzessig von Buchenholz enthält ungefähr $1\frac{1}{2}$ p. C., der Theer desselben Holzes gegen 20 — 25 p. C. Kreosot. Destillirt man von dem letzteren etwas über die Hälfte ab, so besteht das Destillat meistens aus drei Schichten, unter welchen die untere und obere von ölartiger Beschaffenheit sind, und in der Mitte durch eine Schicht sauren Wassers getrennt werden. Die untere, schwerere Schicht enthält das Kreosot, ist blassgelb, wird an der Luft braun, und hat einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch. Die darin enthaltene Essigsäure neutralisirt man mit kohlensaurem Kali, giesst die ölartige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen essigsauren Kali ab, und unterwirft dieselbe einer neuen Destillation, wobei die zuerst übergehende, eupionhaltige Flüssigkeit, die auf dem Wasser schwimmt, fortgeschafft und nur das im Wasser Untersinkende aufgesammelt wird. Letzteres wird in Kalilauge aufgelöst, wobei sich noch etwas Eupion, mit anderen Oelen gemengt, ausscheidet und an die Oberfläche steigt. Die abgesonderte alkalische Auflösung wird in einer flachen Schale langsam bis zum Sieden erhitzt, um eine beigemengte, oxydirbare Materie durch Sauerstoffabsorption zu zerstören, wobei die Flüssigkeit braun gefärbt wird. Aus der alkalischen Auflösung wird das Kreosot durch Schwefelsäure gefällt, abermals in Kalilauge aufgelöst, und dies Verfahren

abwechselnd so lange wiederholt, bis es sich beim Behandeln mit Kali nicht mehr färbt. Nach der letzten Ausfällung mit Schwefelsäure wird es endlich mit Wasser gewaschen und über einer geringen Menge Kali rectificirt. Das zuerst übergehende Kreosot ist wasserhaltig, und erst, wenn der Siedepunkt bis auf 203° gestiegen ist, erscheint es im wasserfreien Zustand. Das reine Kreosot bildet eine klare, farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,037 specifischem Gewicht. In 100 Theilen Wasser löst sich nur etwas mehr, als 1 Theil Kreosot, während umgekehrt 100 Theile des letzteren 10 Theile Wasser aufnehmen; mit Alkohol und Äther, so wie mit Eupion und Steinöl lässt es sich in allen Verhältnissen mischen. Obgleich das Kreosot mit Säuren und Alkalien mehrfache Verbindungen eingeht, so neutralisirt es dieselben doch nicht. Kalium oxydirt sich im Kreosot unter Gasentwicklung. Das im Handel vorkommende Kreosot enthält nach Liebig in 100 Theilen: 75,56 C; 7,78 H und 16,66 O.

Picamar oder *Theerbitter* ist nach Reichenbach das bittere Princip aller empyreumatischen Produkte. Man erhält dasselbe ebenfalls aus dem Laubholztheer durch Destillation, indem man den in der letzten Hälfte übergehenden Theil besonders auffängt und in Kalilauge auflöst. Überlässt man die Auflösung der Ruhe an einem kühlen Ort, so schiesst in einigen Tagen das Picamarkali in Krystallen an, die man durch Auspressen von der Mutterlauge befreien und durch Salpetersäure zersetzen kann. Das abgeschiedene Picamar bildet eine dickflüssige, farblose, ölartige Flüssigkeit, welche eigenthümlich, nicht unangenehm riecht, und brennend und bitter schmeckt. Spec. Gewicht = 1,10. Es siedet bei 270°; löst sich wenig

in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Äther, nicht aber in Eupion, wodurch es sich vom Kreosot unterscheidet. — Ist das erwähnte Picamarkali nicht rein, so nimmt es leicht eine braune oder blaue Farbe an. Bringt man in das unreine Picamar, nachdem es zuvor in Alkohol gelöst worden, einige Tropfen Barytwasser, so färbt sich die Flüssigkeit indigblau, indem sich

Pittakal niederschlägt, das lange Zeit suspendirt bleibt, und sich erst nach mehreren Tagen in dunkelvioletten Flocken absetzt. Getrocknet bilden diese eine feste, dem Indigo ähnliche Masse, die auf dem Strich einen gelben Metallglanz annimmt. Das Pittakal ist geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, eben so in den Alkalien; von verdünnten Säuren, namentlich von Essigsäure, wird es aufgelöst. Die letztere Auflösung ist morgenroth, welche Färbung wiederum durch Zusatz von Alkali in Hochblau übergeht.

Kapnomor ist ebenfalls ein Produkt der trocknen Destillation organischer Substanzen, und bildet eine durchsichtige, farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,9775 spec. Gewicht; es bricht stark das Licht, riecht angenehm aromatisch, siedet bei 185°, erstarrt bei — 21° und löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, fetten und flüchtigen Oelen; ebenfalls unzersetzt in kalter Schwefelsäure, die auf Zusatz von concentrirter Kalilauge eine Verbindung von saurem schwefelsauren Kali und Kapnomor fallen lässt.

Naphtalin kann, so weit die Beobachtungen reichen, aus allen organischen Substanzen, wenn diese nur den Einfluss der Weissglühhitze erfahren, dargestellt werden. Lässt man die bei dieser Temperatur erhaltenen Produkte durch ein kaltes Rohr streichen, so setzt sich das Naphtalin in schönen Krystallen ab.

Diese schmelzen bei 78°, kochen bei 210° und verbreiten einen eigenthümlichen, fliederartigen Geruch. Das spec. Gewicht seines Dampfes wurde zu 4,528 und seine Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^4$ entsprechend gefunden. Unter der Voraussetzung, dass 10 Vol. Kohlenstoffgas und 8 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Naphtalindampf verdichtet sind, müsste das spec. Gew. des letzteren 4,4384 betragen. Das Naphtalin löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in kochendem, aus dem es sich beim Erkalten in Krystallen absetzt, sehr leicht in Alkohol und Äther.

Paranaphtalin = $C^{15}H^6$ erhält man bei der Destillation des Steinkohlentheers, wenn man das erste Viertel des Destillats, welches nur Naphtalin enthält, von den übrigen durch Wechseln der Vorlage absondert, und die letzten Antheile mit Terpenthinöl behandelt, welches das Paranaphtalin leicht aufnimmt, und beim Erkalten auf — 10° in Krystallen absetzt. Die durch Waschen mit Alkohol und Umdestilliren gereinigten Krystalle schmelzen bei 180° und kochen erst über 300°. Das spec. Gewicht des Paranaphtalindampfs beträgt nach direkten Versuchen 6,732 bei einer gleichen Zusammensetzung wie die des Naphtalins. Der Unterschied zwischen beiden beruht also auf der anderthalb so grossen Dichtigkeit des Paranaphtalins, denn $1\frac{1}{2} \times 4{,}528 = 6{,}792$, welche Zahl hinlänglich genau mit dem spec. Gewicht des Paranaphtalindampfs übereinstimmt, um diese Annahme zu rechtfertigen. Das Paranaphtalin löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Äther, leicht dagegen in Terpenthinöl.

Kyanol = $NC^{12}H^7$ nach Hofmann *), findet sich im Steinkohlentheeröl, und zwar am reichlichsten in

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. 37.

demjenigen Theil des Destillats, welcher zuletzt übergeht, und specifisch schwerer als Wasser ist. Da das Kyanol basische Eigenschaften besitzt, so lässt es sich von den nicht basischen Bestandtheilen des genannten Oels durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure abscheiden. Die indifferenten Bestandtheile sondern sich bei dieser Operation an der Oberfläche ab. Die chlorwasserstoffsaure Lösung wird filtrirt, und durch Destillation mit Kalkmilch zersetzt, wobei zuerst eine trübe wässrige Flüssigkeit, welche nur Spuren von Oel aufgelöst enthält, in der zweiten Hälfte der Destillation aber ein ölartiges Produkt übergeht, das für sich aufgefangen wird, und im Wesentlichen aus Kyanol und einer zweiten ölartigen Basis, *Leukol* (s. u.), besteht. Man reinigt das Gemenge dieser beiden Basen durch Auflösen in Äther und Neutralisiren mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, wobei die wässrigen Salzlösungen zu Boden sinken, während die beigemengt gewesenen indifferenten Oele im Äther gelöst bleiben. Die von der ätherischen Flüssigkeit sorgfältig getrennte Salzlösung wird durch Kalihydrat zersetzt. Das Gemenge von Kyanol und Leukol, welches sich dabei an der Oberfläche abscheidet und mit der Pipette abgehoben werden kann, wird durch fraktionirte Destillation getrennt, indem zuerst Kyanol und darauf Leukol übergeht *). — Das vollkommen gereinigte Kyanol stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit dar, welche an der Luft schnell braun wird, und sich in einen harzartigen Körper verwandelt. Es besitzt einen schwachen, angenehmen Weingeruch, und schmeckt brennend aromatisch. Sein spec. Gew. beträgt 1,020; sein Siedepunkt liegt

*) Eine andere Trennungsmethode s. a. a. O. S. 82.

bei 182°. Von Wasser wird es in geringer Menge aufgenommen; mit Alkohol und Äther lässt es sich in jedem Verhältniss mischen. Charakteristisch ist das Verhalten des Kyanols gegen die Lösungen der unterchlorigsauren Alkalien und gegen Chromsäure. Setzt man nämlich einen Tropfen Kyanol zu einer Auflösung von Chlorkalk, so verbreitet sich eine violette Färbung durch die ganze Flüssigkeit, geht aber nach wenigen Minuten in schmutzig roth über. Eine wässrige Lösung von Chromsäure erzeugt sowohl im Kyanol selbst, als auch in seinen Salzen, einen Niederschlag, welcher, je nach der Concentration der gefällten Flüssigkeit, eine grüne, blaue, oder schwarze Farbe hat. — In einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht durch Kyanol eine zeisiggrüne, krystallinische Fällung. — Die Kyanolsalze sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie krystallisiren, und stimmen darin mit den Alkaloidsalzen überein, dass das Kyanol sich direkt mit den Wasserstoffsäuren, und nur unter Assimilirung von 1 At. Wasser mit den Sauerstoffsäuren verbindet. Vergl. S. 134. — Sehr bemerkenswerth ist der Umstand, dass sich das Kyanol auch bei mehreren anderen Zersetzungsprocessen bildet, denn es ist identisch mit dem *Krystallin,* welches Unverdorben bei der trocknen Destillation des Indigos entdeckte; mit dem *Anilin,* einem Zersetzungsprodukt der Anthranilsäure, welche Fritzsche bei der Behandlung des Indigblaus mit Alkalien erhielt; und mit dem *Benzidam,* welches Zinin bei der Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Verbindungen der Untersalpetersäure mit mehreren Kohlenwasserstoffarten auffand.

Leukol = $NC^{18}H^{8}$ nach Hofmann, bildet eine farblose, das Licht stark brechende, ölartige Flüssig-

keit, welche bei 239° siedet, und deren spec. Gew. = 1,081 ist. Es besitzt einen an Bittermandelöl erinnernden, aber unangenehmen Geruch, und einen brennenden Geschmack. An der Luft verharzt es sich. In Wasser ist das Leukol wenig löslich, dagegen mit Alkohol und Äther in jedem Verhältniss mischbar. Vom Kyanol unterscheidet es sich ferner dadurch, dass es weder mit Chlorkalk, noch mit Chromsäure Färbungen erzeugt, und dass es in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd einen lichtblauen Niederschlag hervorbringt. — Die Leukolsalze krystallisiren schwierig, und sind daher wenig zur Analyse geeignet. So weit aber die Erfahrung reicht, stimmen die Leukolsalze ihrer Constitution nach mit den Kyanolsalzen überein.

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Produkte der trocknen Destillation der Harze.

Da die Harze zu den sauerstoffarmen Substanzen gehören, so müssen ihre Destillationsprodukte grösstentheils aus Kohlenwasserstoff-Verbindungen bestehen. Unter diesen Verbindungen nehmen das ölbildende Gas (= CH) und das Grubengas (=CH^2), welche bereits in der anorganischen Chemie (S. 63) abgehandelt worden sind, den ersten Platz ein, so dass die Harze, und zwar insbesondere das Fichtenharz, mit Vortheil zur Darstellung des Leuchtgases benutzt werden können. Die Nebenprodukte, welche sich hierbei bilden, sind von Pelletier und Walter *) untersucht worden. Im Nachfolgenden sind die Resultate dieser Arbeit enthalten. Bei der trock-

*) Pogg. Ann. XLIV. 81.

nen Destillation des Fichtenharzes, welche zum Behuf der Leuchtgasbereitung bei der Rothgluth vorgenommen wird, sammelt sich in den Condensationsbehältern eine dunkelbraune, theerartige Substanz an, deren Menge ungefähr ein Drittel des angewendeten Harzes ausmacht. Wird diese Substanz aufs Neue der Destillation unterworfen, so geht bei einer Temperatur zwischen 130 — 160° ein rothgelbes, stark riechendes und sauer reagirendes Oel über; alsdann folgt bei 280° ein zweites Oel von bräunlich grüner, opalescirender Farbe und meistens trüber Beschaffenheit; endlich, wenn die Temperatur bis auf 350° gestiegen ist, verflüchtigt sich eine fette Materie, welche sich in der Vorlage zu einem festen Körper von bräunlich schwarzer oder blauer Farbe verdichtet.

Das zuerst übergehende, rothgelbe Oel ist ein Gemenge von Naphtalin, einer färbenden Materie, welche bei der Rectifikation zurückbleibt, und zwei flüchtigen, durch ihren Siedepunkt verschiedenen Oelen, *Retinaphta* und *Retinyl*, die von einander durch fraktionirte Destillation, durch wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure und Ätzkali getrennt, und endlich durch mehrmalige Rectifikation über Kalium rein dargestellt werden.

Retinaphta = $C^{14}H^{8}$ bildet eine vollkommen klare, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, leicht stechendem Geschmack und 0,86 spec. Gew. Sie siedet bei 108°, und ihr spec. Gew. in Dampfform wurde zu 3,23 gefunden, während es unter der Voraussetzung, dass die Bestandtheile der obigen Formel auf 4 Vol. condensirt sind, der Berechnung nach 3,19 betragen müsste. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte gar nicht, in der Siedhitze nur unbedeutend auf die Retinaphta ein.

Retinyl = $C^{18}H^{12}$ bildet eine klare, durchsichtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, stechendem, etwas bitterem Geschmack, und 0,87 spec. Gew. Der Siedepunkt liegt bei 150°, und die Dampfdichte beträgt 4,244, während die Rechnung, ebenfalls unter der Voraussetzung, dass die Bestandtheile der obigen Formel auf 4 Vol. verdichtet sind, die Zahl 4,161 ergiebt. Das Retinyl widersteht der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure weniger, als die Retinaphta, und darf daher bei der Darstellung nicht zu häufig der Behandlung mit Schwefelsäure, welche die Entfernung des Naphtalins zum Zweck hat, ausgesetzt werden.

Das zweite bräunlich grüne, opalescirende Oel, welches bei 280° übergeht, besteht grösstentheils aus

Retinol = $C^{32}H^{16}$, welches, nachdem es durch wiederholte Rectifikation und Behandlung mit Schwefelsäure und Ätzkali gereinigt worden ist, eine klare, geruch- und geschmacklose, ölartige Flüssigkeit von 0,9 spec. Gew. darstellt. Das Retinol siedet zwischen 236 und 244°, eine Unbeständigkeit, die davon herrührt, dass bei dieser Operation immer ein kleiner Theil in Produkte zersetzt wird, von welchen das eine flüchtiger, das andere feuerbeständiger, als das Retinol selbst ist. Die Dampfdichte wurde zu 7,11 gefunden, und müsste, wenn $C^{32}H^{16}$ 4 Vol. einnimmt, 7,21 betragen.

Das letzte Produkt der Destillation des rohen Oels, die fette Substanz, oder das

Metanaphtalin = C^5H^2 *) lässt sich aus der rohen Substanz durch Sublimation reinigen, indem man

*) Nach dieser von Pelletier und Walter aufgestellten Formel wäre das Metanaphtalin mit dem Naphtalin iso-

die ersten Antheile, welche kleine Mengen der vorhergehenden Stoffe nebst Naphtalin enthalten, entweichen lässt, und die Operation dann unterbricht, wenn die demnächst erscheinenden weissen Dämpfe anfangen in Gelb überzugehen. Diese weissen Dämpfe verdichten sich zu einer wachsartigen Masse, die durch wiederholte Destillation und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wird. Nach dieser Reinigung tritt das Metanaphtalin in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen hervor, die nur noch eine geringe Menge Retinol enthalten, welches durch Behandlung mit kalter concentrirter Schwefelsäure entfernt werden kann. Das Metanaphtalin besitzt keinen Geschmack, und einen schwachen, wachsähnlichen Geruch. Es schmilzt bei 67°, siedet bei 325°, und ist ganz unauflöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in absolutem und kochendem Alkohol, so wie in Äther. Kalte, concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf Metanaphtalin ein; in der Hitze tritt Verkohlung ein.

Die vorhergehenden Produkte werden erhalten, wenn die trockne Destillation des Fichtenharzes bei der Rothgluth vorgenommen wird. Treibt man die Erhitzung dagegen nicht weiter, als bis das Fichtenharz ins Sieden geräth, so verflüchtigt sich neben Wasser ein gelbes dickflüssiges Oel, das

Resinein = $C^{20}H^{15}O$ nach Fremy *), dessen Entstehung sehr einfach aus der Zusammensetzung des Fichtenharzes abgeleitet werden kann, denn

---

mer, und dadurch der Name gerechtfertigt. Dumas hat indessen eine andere Zusammensetzung gefunden, welche der Formel $C^{32}H^{14}$ entspricht, und schlägt daher den Namen *Retisteren* vor. S Pogg. Ann. XLIV. 114.

*) Ann. der Pharm. XV. 284

Fichtenharz Resinein

$$\overbrace{C^{20}H^{16}O^2} = \overbrace{C^{20}H^{15}O}+HO.$$

Das rectificirte Resinein ist farb-, geruch- und geschmacklos, siedet bei 250°, und löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Äther. Es besitzt die Eigenschaft, Bleioxyd in der Hitze zu reduciren. —

Anhang. — Destillationsprodukte des Kautschuks. Das im Handel vorkommende Kautschuk wird beim Erhitzen zuerst breiartig, bläht sich auf, und lässt Kohlensäure, Kohlenoxydgas, ein übel riechendes Oel und eine trübe wässrige Flüssigkeit entweichen, welche letztere kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium und ein Ammoniaksalz, dessen Säure nahe mit der weiter unten anzuführenden Brenzschleimsäure übereinstimmt, aufgelöst enthält. Alle diese Produkte bilden sich nur in geringer Menge, und rühren von den Verunreinigungen, namentlich dem Eiweissgehalt, des Kautschuks her. Wird die Hitze, nachdem die Bildung dieser Produkte aufgehört hat, gesteigert, so schmilzt das Kautschuk zu einem dünnflüssigen Liquidum, und es entweichen die beiden Kohlenwasserstoffgase nebst einem Brandöl, welches anfangs gelb und dünnflüssig ist, bei fortgesetzter Destillation aber immer dunkler und dickflüssiger wird, bis zuletzt eine glänzende, schwammige Kohle zurückbleibt. Das erhaltene Brandöl, welches gegen 80 — 90 p.C. vom angewendeten Kautschuk ausmacht, ist ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die durch fraktionirte Destillation von einander getrennt, und durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kali, durch Rectifikation über Chlorcalcium u. s. w. gereinigt werden. Die auf diesem Wege theils von

Himly, theils von Bouchardat *) abgeschiedenen Oele sind folgende:

Kautschen = CH krystallisirt bei — 20° in farblosen Nadeln, schmilzt bei — 10° und siedet schon bei 15°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Kautschukin = CH, ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches durchdringend riecht und bei 33° siedet. Sein spec. Gew. beträgt 0,654. Es besitzt die Eigenschaft, Kautschuk mit Leichtigkeit zu lösen.

Kautschin = $C^{10}H^8$, ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches nach Citronenöl riecht, aromatisch schmeckt und bei 172° siedet. Das spec. Gew. des flüssigen Kautschins beträgt 0,842, das des dampfförmigen 4,461. Es löst sich fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Mit Chlorwasserstoffsäure soll es eine Verbindung eingehen von der Zusammensetzung $C^{10}H^8+HCl$, welche an der Luft raucht, sich indessen nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lässt, und nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich ist. Das Kautschin wird von concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe gelöst.

Heveen = CH, ein bernsteingelbes Oel von schwachem Geruch, scharfem Geschmack und 0,92 spec. Gew. Es siedet bei 315°, und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zuerst verdickt; später scheidet sich ein klares Oel ab, welches grosse Ähnlichkeit mit Eupion hat.

*) Ann. der Pharm. XXVII. 23 und 40.

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Produkte der trocknen Destillation der Fette.

Da unter Fetten schlechthin oder unter neutralen Fetten Verbindungen von verschiedenen Fettsäuren mit Glycerin verstanden werden, so treten die Zersetzungsprodukte dieses letzteren bei der trocknen Destillation aller Fettarten auf, während die Fettsäuren, in so weit dieselben nicht flüchtig sind, zur Entstehung verschiedener Produkte Veranlassung geben. So verwandelt sich z. B. die Stearinsäure bei der trocknen Destillation in Margarinsäure und eine indifferente fette Substanz von gleicher procentischer Zusammensetzung mit dem ölbildenden Gas, denn

$$\overbrace{C^{34}H^{33}O^{3}}^{\text{Stearinsäure}}+HO = \overbrace{C^{32}H^{31}O^{3}}^{\text{Margarinsäure}}+HO+C^{2}H^{2}.$$

Die Oelsäure liefert neben anderen Produkten Fettsäure, von welcher bereits oben S. 99 die Rede gewesen ist. Da die flüchtigen Säuren, wie die Margarinsäure, Myristinsäure, Cocinsäure u. s. w. bei der in Rede stehenden Operation keine Veränderung erleiden können, so bleibt hier nur die trockne Destillation des Glycerins zu betrachten übrig. Das Hauptprodukt, welches sich bei der trocknen Destillation dieses Körpers bildet, ist das

Acrolein, von welchem Redtenbacher *) folgende Beschreibung giebt. Es ist eine farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von einem Nase und Augen fürchterlich ergreifenden Geruch. Einige Tropfen Acrolein in ein Zimmer gebracht, bringen schon eine ganze Gesellschaft zum Thränen. Der Geschmack ist beissend brennend. Es

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. 113.

siedet etwa bei 52°, ist specifisch leichter, als Wasser, und löst sich in beiläufig 40 Th. Wasser. Die wässrige Lösung hat den Geruch und Geschmack der reinen Substanz, und reagirt frisch bereitet neutral, nimmt aber bei Luftzutritt in kurzer Zeit eine saure Reaction an, und verwandelt sich endlich in einen weissen, pulverigen Körper, *Acrylsäure*. Äther ist das beste Lösungsmittel für das Acrolein. Verbindungen, welche das Acrolein in unveränderter Gestalt enthalten, sind nicht bekannt. — Redtenbacher stellt für das Acrolein die Formel $C^6H^4O^2$ auf, wobei indessen zu bemerken ist, dass die Analysen, aus welchen diese Formel abgeleitet ist, in dem Kohlenstoffgehalt um $2\frac{1}{2}$ p. C. von einander differiren, während andererseits die Bestimmung der Dampfdichte, welche zu der Zahl 1,897 führte, sehr nahe mit dem aus der Formel berechneten specifischen Gewicht (= 1,942) übereinstimmt. — Mischt man Acrolein mit Kali oder einem anderen Alkali, so findet eine sehr heftige Reaction Statt, der Acrolein-Geruch verschwindet ganz, und ein Zimmt-Geruch tritt an die Stelle, während sich harzartige Körper bilden. Bringt man Acrolein mit Silberoxyd in Berührung, so erhitzt sich das Acrolein bis zum Kochen, Silber wird reducirt, und Acrylsäure, welche mit einem anderen Antheil Silberoxyd in Verbindung tritt, wird gebildet. Da die wasserfreie Acrylsäure nach Redtenbacher die Formel $C^6H^3O^3$ besitzt, so lässt sich die Reaction durch die Gleichung: $C^6H^4O^2$ und $3AgO = AgO + C^6H^3O^3$, 2Ag und HO anschaulich machen. Die Zusammensetzung der Acrylsäure dient der oben mitgetheilten Formel des Acroleins zur Unterstützung, denn es scheint letzteres Acryloxydhydrat $= C^6H^3O + HO$ zu sein, und demnach zur Acrylsäure in demselben Verhältniss zu stehen, wie der Al-

dehyd oder das Acetyloxydhydrat ($= C^4H^3O+HO$) zur Essig- oder Acetylsäure ($= C^4H^3O^3$). Vergl. S. 209. —

Wenn die fetten Oele zur Darstellung des Leuchtgases in rothglühende Röhren geleitet werden, und das gewonnene Gas einem Druck von ungefähr 30 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichten sich die dem Leuchtgas beigemengten Brandöle zu einer Flüssigkeit, aus welcher Faraday *) folgende Stoffe abgeschieden hat.

1) *Einfachkohlenwasserstoff* oder Faradays *Quadricarburet*, ist die flüchtigste der drei Verbindungen, da sie schon bei ungefähr 35° aus der, bei der Compression des Leuchtgases condensirten, Flüssigkeit überdestillirt, und sich erst bei $-18°$ verdichtet. Im reinen Zustand kocht diese Flüssigkeit schon unter 0°, und hat unter allen bekannten tropfbaren Flüssigkeiten das kleinste specifische Gewicht = 0,627. Das specifische Gewicht im gasförmigen Zustand beträgt 19418; denn, da 1 Vol. des Gases zum vollständigen Verbrennen 6 Vol. Sauerstoffgas verbraucht, und dabei ausser Wasser 4 Vol. Kohlensäure gebildet werden, so müssen in dem Gase 2 Vol. Kohlengas und 4 Vol. Wasserstoffgas auf 1 Vol. verdichtet sein, also $2\times8322+4\times693,5 = 19418$. Demnach ist die procentische Zusammensetzung dieselbe, wie die des ölbildenden Gases. Nimmt man nun an, dass die Mischungsgewichte beider sich wie die specifischen Gewichte verhalten, so muss das Mischungsgewicht des s. g. Quadricarburets doppelt so gross, als das des ölbildenden Gases, mithin die Formel $= C^2H^2$ sein. Wollte man dagegen annehmen, dass das Quadricarburet, wie fast alle flüchtigen organischen Verbin-

*) Pogg. Ann. V. 303.

dungen, im gasförmigen Zustand vier Vol. einnehme, so müsste die Formel desselben auf das Doppelte erhoben werden, also = C^4H^4 sein. — Es theilt dieser Kohlenwasserstoff mit dem ölbildenden Gase die Eigenschaft, sich mit dem Chlor zu einer ätherartigen, farblosen Flüssigkeit zu verdichten.

2) *Doppeltkohlenwasserstoff.* Bei der Destillation der aus dem Leuchtgase verdichteten Flüssigkeit verweilt der Siedepunkt derselben am längsten zwischen 80 und 90°. Das in der Mitte dieser Periode aufgefangene und bis — 18° erkaltete Destillat ist starr, und kann durch Auspressen und Schmelzen von dem nicht erstarrenden Theil der obigen Flüssigkeit befreit werden. Der gereinigte Doppeltkohlenwasserstoff ist weiss, durchsichtig, hart und spröde; schmilzt bei ungefähr 7° und erstarrt dann erst wieder bei 0°; siedet bei 86°. Das spec. Gew. seines Dampfes beträgt nach Faraday 2,752, nach Mitscherlich 2,77. Der Doppeltkohlenwasserstoff ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich. Mitscherlich erhielt diesen Körper ebenfalls bei der Destillation von Benzoesäure mit Kalkhydrat (die wasserhaltige Benzoesäure = $C^{14}H^6O^4$ = $C^{12}H^6$ und $2CO^2$; die Kohlensäure wird von dem Kalk zurückgehalten, während der Doppeltkohlenwasserstoff = $C^{12}H^6$ = $6C^2H$ sich verflüchtigt) und nennt ihn *Benzin.* Liebig nennt diese Verbindung *Benzol.*

3) Der bei — 18° nicht erstarrende Antheil der Flüssigkeit, welcher, wie oben angeführt wurde, zugleich mit dem vorhergehenden bei ungefähr 85° überdestillirt, scheint *Anderthalbkohlenwasserstoff* = C^3H^2 zu sein, da derselbe nach Faraday in 100 Theilen aus 89,75 Kohlenstoff und 10,25 Wasserstoff besteht. Spec. Gew. im tropfbarflüssigen Zustand = 0,86, in Dampfform = 2,97 — 3,03 gegen die atmosphärische

Luft als Einheit. Nimmt man an, dass in diesem Kohlenwasserstoff, entsprechend der Formel C^3H^2, 3 Vol. Kohlenstoffgas und 4 Vol. Wasserstoffgas auf *ein* Vol. verdichtet sind, so berechnet sich das spec. Gew. auf 2,774 = 3×0,8322+4×0,06935.

Ausser den angeführten Stoffen beobachtete Faraday eine sehr flüchtige Materie, welche erhalten wurde, als die aus dem rohen Oel bei 10 — 15° entweichenden Dämpfe bis auf — 18° abgekühlt wurden. Die Dämpfe verdichteten sich bei dieser Temperatur zu nadelförmigen Krystallen, die schon bei — 13° wieder verschwanden.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Brenzliche Säuren.

Manche nicht flüchtige organische Säuren liefern bei der trocknen Destillation neue flüchtige Säuren, deren Zusammensetzung in einer einfachen Beziehung zu der Zusammensetzung der ersteren steht *). Da nämlich die Wärme einerseits das Bestreben hat, elastisch-flüssige Verbindungen zu bilden, und andererseits das Auftreten der durch die Lebenskraft modificirten, anorganischen Verwandtschaften begünstigt: so werden diese letzteren so lange thätig, bis die an sich nicht flüchtigen organischen Säuren durch Verlust eines Theils ihrer Bestandtheile, welche sich nach den Gesetzen des anorganischen Chemismus mit einander vereinigen, in neue flüchtige Substanzen umgewandelt sind. Unter den durch die Lebenskraft modificirten, anorganischen Verwandtschaften der Be-

*) S. Pelouze in Pogg. Ann. XXXI. 210.

standtheile organischer Verbindungen steht die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff, um Wasser zu bilden, oben an; ihr folgt die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Kohlenstoff zur Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas. In der Regel bethätigen sich beide Verwandtschaften gleichzeitig bei der trocknen Destillation der Pflanzensäuren.

Die neue flüchtige Säure trägt den Namen derjenigen, aus welcher sie durch Destillation entstanden ist, mit Vorsetzung der Sylbe „Brenz“ oder „Pyro“. So heisst z. B. die Säure, welche sich bei der trocknen Destillation der Gallussäure bildet, Brenzgallussäure, *Acidum pyrogallicum.*

Die nachfolgenden Gleichungen werden dazu dienen, das Gesagte anschaulich zu machen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass, wenn gleich diese Gleichungen den wesentlichen Vorgang bei der trocknen Destillation der Pflanzensäuren bezeichnen, dennoch die aus den letzteren entstehenden Produkte zahlreicher sind, als die nachstehenden Formeln angeben, und zwar aus denselben Gründen, welche das Resultat der trocknen Destillation überhaupt verwickelt machen, und oben im zwanzigsten Kapitel angedeutet worden sind. Verflüchtigt sich die Brenzsäure schon bei einer nicht sehr hohen Temperatur, so treten keine weiteren Produkte, als die oben angedeuteten, auf; im entgegengesetzten Fall findet eine Ausscheidung von Kohle unter gleichzeitiger Bildung von brenzlichem Oel statt, welche man als Zersetzungsprodukte der Brenzsäure selbst betrachten muss, da ihre Menge um so geringer ausfällt, je mehr man eine zu hohe Steigerung der Temperatur vermeidet.

Äpfelsäure Brenzäpfels.

$$\overbrace{C^4H^2O^4} = \overbrace{C^4HO^3} \text{ und } HO.$$

Citronensäure Brenzcitronens.

$$2(\overbrace{C^4H^2O^4}) = \overbrace{C^5H^2O^3}, 3CO \text{ und } 2HO.$$

Weinsteinsäure Brenzweinsteins.

$$2(\overbrace{C^4H^2O^5}) = \overbrace{C^5H^3O^3}, 3CO^2 \text{ und } HO.$$

Traubensäure Brenztraubens. *)

$$2(\overbrace{C^4H^2O^5}) = \overbrace{C^6H^3O^5}, 2CO^2 \text{ und } HO.$$

Schleimsäure Brenzschleims.

$$2(\overbrace{C^6H^5O^8}) = \overbrace{C^{10}H^3O^5}, 2CO^2 \text{ und } 7HO.$$

Mekonsäure Brenzmekons.

$$2(\overbrace{C^7H^2O^7}) = \overbrace{C^{10}H^3O^5}, 4CO^2 \text{ und } HO.$$

Gallussäure Brenzgalluss.

$$\overbrace{C^7H^3O^5} = \overbrace{C^6H^3O^3} \text{ und } CO^2 \text{ **).}$$

Die *Brenzäpfelsäure* oder *Malealsäure* krystallisirt in geschobenen Säulen, die 1 At. Krystallisations-

*) Nach den Beobachtungen von Pelouze kann sich indessen eben so wohl Brenztraubensäure aus der Weinsteinsäure, wie umgekehrt Brenzweinsteinsäure aus der Traubensäure bilden.

**) Diese Gleichung beruht auf Versuchen von Berzelius und Pelouze. Nach Campbell und Stenhouse (Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. 1) ist die Formel der Brenzgallussäure: $C^8H^4O^4$. Da die von Stenhouse analysirte Säure durch Destillation von Galläpfelextract, also aus unreiner Gerbsäure, dargestellt worden war, so könnte dieselbe möglicher Weise *Brenzgerbsäure* gewesen sein, (denn $C^9H^4O^6 = C^8H^4O^4$ und CO^2,) obgleich man bisher allgemein annimmt, dass auch die Gerbsäure bei der trocknen Destillation Brenzgallussäure liefere. Da den beiden Formeln $C^6H^3O^3$ und $C^8H^4O^4$ dieselbe procentische Zusammensetzung zum Grunde liegt, so ist eine Verwechslung beider Körper leicht möglich.

wasser enthalten, und sich an der Luft nicht verändern. Bei 135° schmilzt sie, und erstarrt nachmals zu einer perlmutterglänzenden, aus zusammengehäuften Nadeln bestehenden Masse; bei 160° sublimirt sie in feinen Nadeln. Sie löst sich in ihrem doppelten Gewicht kaltem Wasser, ebenfalls leicht in absolutem Alkohol, besitzt einen starken, sauren, ekelhaften Geschmack, und wird aus ihrer wässrigen Lösung durch essigsaures Blei in weissen Flocken gefällt, die allmälig halbdurchsichtig, wie gekochte Stärke, werden, aber mit Wasser zerrührt und auf ein Filtrum gebracht sich mit der Zeit zusammenziehen und endlich in glänzende Nadeln verwandeln.

Die *Brenzcitronensäure* krystallisirt nur schwierig beim Erkalten ihrer heissen concentrirten Auflösung in feinen Nadeln, die sich vielfach durchkreuzen und eine zusammenhängende Masse bilden. Sie schmeckt bitterlich sauer, ist schmelzbar, lässt sich indessen nicht, ohne zum Theil zersetzt zu werden, verflüchtigen; löst sich in 3 Theilen Wasser, auch in Alkohol, und bildet mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Quecksilberoxyd weisse Niederschläge.

Die *Brenzweinsteinsäure* krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 100°, und geräth bei 188° ins Kochen, wobei sie sich zu zersetzen anfängt. Sie schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Wasser, besonders in heissem, und wird aus dieser Lösung nicht durch neutrales, wohl aber durch basisch essigsaures Bleioxyd in weissen, käseartigen Flocken gefällt.

Die *Brenztraubensäure* bildet eine Flüssigkeit von 1,25 spec. Gew., die noch nicht bei —5° krystallisirt; lässt sich leichter, als die vorige, überdestilliren, wird dabei aber ebenfalls theilweise zersetzt, und bildet mit dem Bleioxyd ein weisses, krystallinisches Pulver, das bei 100° eine citronengelbe Farbe annimmt.

Die *Brenzschleimsäure* krystallisirt in feinen, zusammenhängenden Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 130°, und destillirt bei etwas höherer Temperatur in flüssigen Tropfen, die zu einer krystallinischen, mit feinen Nadeln bedeckten Masse erstarren. Sie löst sich nur in 26 Theilen kaltem Wasser, leichter in kochendem, so wie in Alkohol, und fällt kein Neutralsalz. Das neutrale Bleisalz ist besonders charakteristisch für die Brenzschleimsäure, indem seine Auflösung beim Abdampfen ölartige Tropfen absetzt, die anfangs klebrig sind, zuletzt aber hart und undurchsichtig werden.

Die *Brenzmekonsäure* oder *Pyromekonsäure* schmilzt bei ungefähr 125°, lässt sich bei gelinder Hitze ohne Rückstand verflüchtigen, löst sich in Wasser, leichter noch in Alkohol, und färbt, wie die Mekonsäure, die Eisenoxydsalze roth.

Die *Brenzgallussäure* oder *Pyrogallussäure* bildet weisse, glänzende Krystalle, schmeckt kühlend und bitter, löst sich in weniger, als 3 Theilen Wasser und ebenfalls in Alkohol und Äther. Sie schmilzt bei 115°, und verflüchtigt sich bei 210° in farblosen, stechend riechenden Dämpfen. Die wässrige Auflösung dieser Säure reducirt augenblicklich das schwefelsaure Eisenoxyd zu Oxydul, wobei sich die Flüssigkeit schön braunroth färbt, ohne indessen einen Niederschlag abzusetzen; sie färbt sich mit den löslichen Metallsalzen nur dann, wenn die atmosphärische Luft Zutritt hat.

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Produkte der trocknen Destillation pflanzensaurer Salze.

Werden gewisse pflanzensaure Salze mit alkalischer Basis der trocknen Destillation unterworfen, so gehen dabei flüchtige Produkte von eigenthümlicher Zusammensetzung über, die ihre Entstehung theils dem Einfluss der Wärme, theils der Reaction zwischen dem Alkali und der Pflanzensäure *) verdanken. Es tritt nämlich eine solche Zersetzung ein, dass das Alkali in Verbindung mit Kohlensäure, welche aus den Bestandtheilen der Pflanzensäure gebildet wird, zurückbleibt, während die übrigen Bestandtheile der Pflanzensäure mit einander verbunden übergehen. Zur Bezeichnung dieser Verbindungen hat Dumas den Vorschlag gemacht, dem Stamm des Namens der Säure die Endsylbe „on" anzuhängen.

Auf die angeführte Weise können die nachfolgenden Verbindungen erhalten werden:

Aceton $= C^3H^3O$, nach Liebig, aus essigsaurem Baryt, denn $BaO+C^4H^3O^3 = BaO+CO^2$ und C^3H^3O. Das Aceton oder der *Essiggeist* bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem, dem Essigäther ähnlichem Geruch und aromatischem, kampferartigem Geschmack. Spec. Gew. = 0,792. Es siedet bei 56°, löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss und verbrennt mit heller Flamme.

Benzon $= C^{13}H^5O$, nach Peligot, aus benzoesaurem Kalk, denn $CaO+C^{14}H^5O^3 = CaO+CO^2$ und $C^{13}H^5O$. Eine dickflüssige, ölartige, schwach gelb-

*) Aus diesem Grunde würden die hier betrachteten Produkte, genau genommen, in die dritte Abtheilung gehören. Weil aber die Entstehung derselben auf einer ähnlichen Zersetzung, wie die Bildung der Brenzsäuren, beruht, so haben sie hier Platz gefunden.

liche Flüssigkeit, die empyreumatisch, aber nicht unangenehm riecht, specifisch leichter, als Wasser ist, und erst bei 250° siedet.

Valeron = C^9H^9O, nach Löwig, aus baldriansaurem Kalk, denn $CaO+C^{10}H^9O^3 = CaO+CO^2$ und C^9H^9O. Eine dünnflüssige, farblose Flüssigkeit, von ätherischem Geruch und Geschmack, die weit unter dem Siedepunkt des Wassers siedet, leicht mit Alkohol und Äther, nicht aber mit Wasser mischbar ist und auf dem letzteren schwimmt.

Butyron = C^7H^7O, nach Chancel, aus buttersaurem Kalk, denn $CaO+C^8H^7O = CaO+CO^2$ und C^7H^7O. Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gewicht = 0,83. Der Siedepunkt liegt bei 144°. Fast unauflöslich in Wasser; in jedem Verhältniss mit Alkohol mischbar. Unter der Voraussetzung, dass die Bestandtheile des Butyrons auf 2 Vol. verdichtet sind, müsste die Dampfdichte 3,72 betragen, während der Versuch die Zahl 3,96 ergab. —

Werden die Hydrate mehrerer Säuren (Benzoesäure, Zimmtsäure, Cuminsäure) mit einem Überschuss von Basis (Kalk oder Baryt) der trocknen Destillation unterworfen, so zerfallen dieselben in Kohlensäure und sauerstofffreie Kohlenwasserstoffarten, zu deren Bezeichnung man die Endsylbe ēn gewählt hat. Hierher gehören:

Benzen = $C^{12}H^6 = C^{14}H^6O^4-2CO^2$, das bereits oben S. 255 abgehandelt worden ist.

Cinnamen = $C^{16}H^8 = C^{18}H^8O^4-2CO^2$, nach Gerhardt und Cahours. Farblose Flüssigkeit, die bei 140° siedet, und deren Geruch dem des vorhergehenden Körpers ähnlich ist. Das specifische Gew. des Dampfs wurde zu 3,55 gefunden, wonach das Cinnamen durch 4 Vol. repräsentirt wird.

Cumen $= C^{18}H^{12} = C^{20}H^{12}O^4 - 2CO^2$ nach Gerhardt und Cahours. Farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche ähnlich wie die vorhergehenden Körper riecht, und bei 144° siedet. Die Dampfdichte beträgt 3,96, wonach das Cumen ebenfalls 4 Vol. einnimmt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Anhang. — Die *Amide* und *Imide.* — Die Zusammensetzung des Ammoniaks $(= NH^3)$ macht die Existenz solcher Verbindungen des Stickstoffs und Wasserstoffs wahrscheinlich, welche den Formeln NH^2 und NH entsprechen. Obgleich nun diese beiden Verbindungen in isolirter Form unbekannt sind, so scheinen sie doch als eine Art von Basis in gewissen organischen Verbindungen vorzukommen, deren Entstehung man theoretisch auf analoge Weise, wie die der eben abgehandelten Stoffe, aus der Zersetzung pflanzensaurer Ammoniaksalze herleiten kann, mit dem Unterschiede, dass, da die Basis hier keine feuerbeständige ist, die Elemente des Ammoniaks zum Theil mit in die neue Verbindung übergehen. Je nachdem diese Verbindungen das hypothetische NH^2 oder NH zu enthalten scheinen, nennt man dieselben *Amide* oder *Imide.*

Die Entstehung der Amide kann im Allgemeinen so vorgestellt werden, dass das pflanzensaure Ammoniaksalz auf solche Weise zersetzt wird, dass 1 At. Wasserstoff des Ammoniaks mit 1 At. Sauerstoff der Säure zu Wasser zusammentritt, und das partiell dehydrogenisirte Ammoniak $(= NH^2)$ mit der partiell desoxydirten Säure das Amid bildet. Der Vorgang lässt sich also allgemein durch folgende Gleichung bezeichnen, in welcher R das Radikal der Säure darstellt: $NH^3 + RO^{x+1} = HO$ und $NH^2 + RO^x$. Betrachtet

man, der neueren Ansicht gemäss, die Ammoniaksalze als Ammoniumoxydsalze, so bleibt der Vorgang im Wesentlichen derselbe, nur dass unter den Produkten 2HO, anstatt des HO, auftreten.

Obgleich nicht alle Amide auf die angeführte Weise durch Destillation der entsprechenden Ammoniaksalze dargestellt sind, so erhält doch diese hypothetische Auffassung einen besonderen Werth durch den Umstand, dass alle Amide beim Kochen mit Wasser und einer stärkeren Basis (Kali) in Ammoniakgas und ein, dem Amid entsprechendes, Salz zersetzt werden. Wendet man z. B. Kali an, so wird NH^2+RO^x, HO und KO = $KO+RO^{x+1}$ und NH^3. Behandelt man dagegen die Amide mit einer wässrigen Säure, so bildet sich ein Ammoniaksalz mit der angewendeten Säure, und die dem Amid entsprechende Säure wird ausgeschieden. Unter Anwendung von Schwefelsäure wird z. B. NH^2+RO^x, HO und SO^3 = NH^3+SO^3 und RO^{x+1}.

Zu den Amiden gehören:

Oxamid = $NC^2H^2O^2$ = $NH^2+C^2O^2$ = $NH^3+C^2O^3-HO$, welches sich wirklich beim Erhitzen des kleesauren Ammoniaks bildet. Es stellt eine weisse, krystallinische, geruch- und geschmacklose Masse dar, die sich in offenen Gefässen unzersetzt verflüchtigen lässt, und sich nur in kochendem Wasser löst.

Benzamid = $NC^{14}H^7O^2$ = $NH^2+C^{14}H^5O^2$ = $NH^3+C^{14}H^5O^3-HO$ (benzoesaures Ammoniak weniger 1 At. Wasser) krystallisirt in fettglänzenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen, schmilzt bei 115° und sublimirt bei höherer Temperatur unverändert; löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Auf ähnliche Weise, wie die Bildung der Amide, kann die der Imide daraus abgeleitet werden, dass ein *saures* Ammoniaksalz eine entsprechende Zersetzung erleidet, indem hier ein jedes der beiden Säureatome 1 At. Sauerstoff an den Wasserstoff des Ammoniaks abtritt, so dass von diesem nur NH übrig bleibt, welches mit den beiden partiell entsauerstofften Antheilen der Säure das Imid bildet. Allgemein lässt sich der Vorgang durch die Gleichung: $NH^3+2RO^{x+1} = NH+2RO^x$ und 2HO bezeichnen. Das Verhalten der Imide gegen Säuren und Alkalien ist dem der Amide analog.

Zu den Imiden gehören:

Benzimid $= NC^{28}H^{11}O^4 = NH+2C^{14}H^5O^2 = NH^3+2C^{14}H^5O^3-2HO$ (saures benzoesaures Ammoniak weniger 2 Atome Wasser). Es bildet weisse, perlmutterglänzende Nadeln, die schmelzbar und flüchtig sind, und sich nicht in Wasser und nur wenig in kochendem Alkohol lösen.

Succinimid $= NC^8H^5O^4 = NH+2C^4H^2O^2 = NH^3+2C^4H^2O^3-2HO$ (saures bernsteinsaures Ammoniak weniger 2 Atome Wasser). Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Rhomboedern, und nimmt dabei 2 Atome Wasser auf, die bei der Sublimation ausgeschieden werden.

Die Auffassung der Amide als eine Art von organischen Salzen erhält dadurch eine Stütze, dass die Amide mit den entsprechenden Ätherarten (d. h. mit solchen Ätherarten, welche dieselbe Säure enthalten, die sich beim Behandeln der Amide mit Säuren und Alkalien bildet) Verbindungen eingehen, welche sich als Doppelsalze betrachten lassen. Eine solche Verbindung ist z. B. das *Oxamethan* $= NC^8H^7O^6 = (NH^2+C^2O^2)+(C^4H^5O+C^2O^3)$, oder die Verbindung von 1 At. Oxamid mit 1 At. Oxaläther, welches

sich bildet, wenn man trocknes Ammoniakgas über Oxaläther streichen lässt. Es bildet eine weisse, blättrige, fettglänzende Masse, die bei 100° schmilzt, sich aber erst bei 220° verflüchtigt, beim Kochen mit Wasser zersetzt wird, und sich unverändert in Alkohol auflöst.

Eine analoge Verbindung ist das *Oxamethylan* $= NC^6H^5O^6 = (NH^2+C^2O^2)+(C^2H^3O+C^2O^3)$, in welchem Methyloxyd die Stelle des Äthers in der vorhergehenden Verbindung vertritt, und welches gebildet wird, wenn trocknes Ammoniakgas mit kleesaurem Methyloxyd in Berührung kommt. Das Oxamethylan krystallisirt beim Erkalten seiner heissen alkoholischen Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden Würfeln.

Abtheilung III.

Produkte der Einwirkung anorganischer Stoffe.

Sechsundzwanzigstes Kapitel.

Von der Einwirkung anorganischer Stoffe im Allgemeinen.

Die hier abzuhandelnden Einwirkungen anorganischer Stoffe auf organische Verbindungen bestehen in einer solchen chemischen Wechselwirkung, wo der eine Stoff dem anderen einen Theil seiner Bestandtheile entzieht oder abtritt, oder, wenn der einwirkende anorganische Stoff einfach ist, sich mit dem organischen verbindet.

Zu einer solchen Einwirkung auf organische Verbindungen sind nur diejenigen anorganischen Stoffe befähigt, welche eine hinlängliche chemische Differenz besitzen, so dass die nachfolgende Betrachtung sich auf die Einwirkung der Zünder, so wie der stärkeren Säuren und Basen beschränkt *). Diese Einwirkungen erfolgen entweder schon bei der gewöhnlichen Temperatur, oder erst unter Vermittlung der Wärme, in welchem letzteren Fall indessen die Tem-

*) Die Einwirkung der Alkalimetalle, die zwar ebenfalls zu den Körpern von grosser chemischen Differenz gehören, ist bisher wenig studirt worden; auch legt die starre Aggregationsform dieser Metalle der Einwirkung auf organische Verbindungen Hindernisse in den Weg.

peratur nicht so weit gesteigert wird, dass Produkte der trocknen Destillation entstehen könnten.

1) *Einwirkungen der Zünder.* — Als electronegative Elemente führen die Zünder in der Regel dadurch eine Zersetzung der organischen Substanz herbei, dass sie ihre Verwandtschaft zum electropositiven Wasserstoff bethätigen, und einen Theil desselben in Form von Wasser, Chlorwasserstoff u. s. w. entführen. Bei Einwirkung von Sauerstoff verlieren die organischen Verbindungen bisweilen auch einen Theil ihres Kohlenstoffs in Form von Kohlensäure. So gehen z. B. die Eichen- und Catechugerbsäure resp. in Gallus- und Catechusäure (vergl. S. 125 und 128) über. Die Verwandtschaft der übrigen Zünder zum Kohlenstoff ist zu gering, um eine Zersetzung der organischen Körper veranlassen zu können. Ausser dieser dehydrogenisirenden und decarbonisirenden Wirkung erzeugen die Zünder auch dadurch neue Verbindungen, dass sie sich direkt mit den organischen Substanzen vereinigen. Eine solche Wirkung ist bereits oben (S. 177) bei den Farbstoffen nachgewiesen, indem gezeigt wurde, dass dieselben durch Sauerstoff-Aufnahme aus ungefärbten Substanzen hervorgehen. Die gewöhnlichste Weise indessen, wie die Zünder ihre zersetzende Wirkung auf organische Verbindungen ausüben, besteht darin, dass ein Theil des Zünders eine grössere oder geringere Menge des Wasserstoffs aus der organischen Verbindung entführt, während ein anderer Theil desselben mit der partiell dehydrogenisirten organischen Substanz in Verbindung tritt. Als ein Beispiel für diesen Fall kann die, S. 209 auseinandergesetzte, Entstehung der Essigsäure aus dem Alkohol dienen. — Die Menge des Wasserstoffs, welche der organischen Verbindung in dem zuletzt erwähnten Fall entzogen wird, und

die Menge des Zünders, welche mit dem Rest der organischen Substanz in Verbindung tritt, sind im Verhältniss zu einander einem grossen Wechsel unterworfen. Es kann daher nicht auffallend sein, dass bisweilen eine organische Verbindung bei der in Rede stehenden Zersetzung gerade eben so viele Wasserstoffatome verliert, wie sie Zünderatome aufnimmt, und dieser Umstand *allein* berechtigt keineswegs zu der Annahme, dass in diesem Fall der ausgetriebene Wasserstoff der ursprünglichen organischen Substanz durch eine äquivalente Menge des Zünders auf ähnliche Weise in dem erzeugten Produkt vertreten (*substituirt*) sei, wie zum Beispiel in manchen Fossilien Phosphor und Arsen, Kobalt und Nickel u. s. w. für einander vikariiren. Wenn daher Dumas, Laurent und Andere ganz allgemein die Behauptung aufstellen, dass eine organische Verbindung, welche dem zersetzenden Einfluss der Zünder (namentlich des Chlors und Broms) ausgesetzt werde, so lange denselben chemischen Charakter behaupte, (demselben *Typus* angehöre,) als sie für jedes verlorene Wasserstoffatom ein Atom des Zünders zum Ersatz erhalte: so läuft diese Behauptung, oder das s. g. *Substitutionsgesetz*, auf eine blosse Spielerei mit stöchiometrischen Formeln hinaus, in welcher es einige Chemiker so weit treiben, dass sie auch eine Vertretung des Wasserstoffs durch zusammengesetzte Körper, wie z. B. durch salpetrichte Säure u. s. w. annehmen. Von den einzelnen Fällen, die zur Unterstützung der Substitutionstheorie angeführt werden, wird im weiteren Verlauf die Rede sein *).

*) Über die Substitutionstheorie vgl. Dumas in Pogg. Ann. XXXVII. 97. — Ann. der Chem. u. Pharm. XXXII. 101. XXXIII. 259. XXXV. 129 und 281. — Liebig in Pogg

2) *Einwirkung der Alkalien.* — Unter dem disponirenden Einfluss der Alkalien nehmen manche an sich indifferente organische Verbindungen den Charakter einer Säure an. So sah Gay-Lussac *), als er verschiedene Gemenge organischer Substanzen mit Kali einer Temperatur von ungefähr 200° aussetzte, neben Wasser auch Kleesäure und Essigsäure entstehen. Mit dieser Wirkungsweise der Alkalien steht die zuerst von Chevreul **) gemachte Beobachtung, dass manche organische Substanzen in Berührung mit Kali reichlich Sauerstoff aus der Luft absorbiren, sehr wohl in Einklang, da im Allgemeinen die organischen Säuren verhältnissmässig mehr Sauerstoff enthalten, als andere indifferente organische Substanzen. — Von der Einwirkung der Alkalien auf die Fette, wobei letztere in Glycerin und in fette Säuren zerfallen, ist schon Seite 94 die Rede gewesen, und zu gleicher Zeit bemerkt worden, dass man, gestützt auf den Umstand, dass sich die neutralen Fette nicht wieder aus dem Glycerin und den Fettsäuren regeneriren lassen, diese Stoffe als Zersetzungsprodukte der Fette durch den disponirenden Einfluss der Alkalien betrachten kann. — Dass die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen in Berührung mit Alkalien bei höherer Temperatur ihren Stickstoff in Form von Ammoniak verlieren, ist schon beiläufig in der Einleitung (§. 13) erwähnt worden. Eine solche Ammoniakbildung tritt ebenfalls häufig alsdann ein, wenn stickstoffhaltige organische Verbindungen mit

---

Ann. XL. 292. — Ann. der Chem u. Pharm. XXXIII. 301. — Pelouze ebendas. XXXIII. 301. — Berzelius ebendas. XXXI. 113.

*) Pogg. Ann. XVIII. 171 und 528.

**) Ebendas. S. 176.

den Lösungen der Alkalien gekocht werden, obwohl in diesem Fall selten der ganze Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak abgeschieden wird.

3) *Einwirkung der Säuren.* — Auf eine den Alkalien entgegengesetzte Weise wirken die Säuren, wenn sie die organischen Substanzen disponiren, entweder selbst einen basischen Charakter anzunehmen, oder einen Theil ihrer Elemente zur Bildung einer Basis abzutreten. Der letztere Fall beschränkt sich auf die stickstoffhaltigen Verbindungen, welche bei der Behandlung mit starken Säuren sehr häufig einen Theil ihres Stickstoffs und Wasserstoffs in Form von Ammoniak an die Säuren abtreten, wenn man nicht die Wasserbildung, welche oftmals bei der Einwirkung kräftiger Säuren auf organische Substanzen eintritt, ebenfalls hierher rechnen will. Für den ersten Fall, dass die organische Substanz selbst nach Verlust eines Theils ihrer Elemente einen basischen Charakter annimmt, werden weiter unten Belege beigebracht werden. Zu den angeführten Einwirkungen eignen sich besonders diejenigen Säuren, welche bei hinlänglicher Electronegativität eine feste Constitution besitzen, also namentlich concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure. — Unter einen zweiten Gesichtspunkt fällt die Einwirkung solcher Säuren, welche, wie die Salpetersäure, ihren Sauerstoff in einem lose gebundenen Zustand enthalten, so dass hier mehr die Wirkung des Sauerstoffs, als die der Säure, in Betracht kommt, indem die organische Substanz durch einen Oxydationsakt verändert, und meistens in eine Säure umgewandelt wird. Doch kann auch der Fall eintreten, dass die Salpetersäure nicht allein durch Abtretung von Sauerstoff oxydirend wirkt, sondern auch im reducirten Zustand (als NO^4 oder NO^3) mit der zersetzten organischen Substanz in Verbindung

tritt. Die Säuren, welche in diesem letzteren Fall entstehen, theilen mit der Salpetersäure die Eigenschaft, dass ihre Salze auf glühenden Kohlen verpuffen. —

Als Belege für die ausgesprochenen Sätze sollen in den nachfolgenden Kapiteln einige der wichtigeren Zersetzungsprodukte, welche bei der Wechselwirkung zwischen organischen und anorganischen Substanzen entstehen, abgehandelt werden.

Siebenundzwanzigstes Kapitel.

Ameisensäure und Valeriansäure.

Diese beiden Säuren schliessen sich ihrer Entstehung und Zusammensetzung nach an die im sechszehnten Kapitel abgehandelte Essigsäure. Wie nämlich die Essigsäure durch einen Oxydationsakt aus dem Alkohol hervorgeht, so entstehen die Ameisensäure und die Valeriansäure ebenfalls durch Einwirkung von Sauerstoff resp. auf den Holzgeist und das Kartoffelfuselöl, welche dem Alkohol analog sind, denn

Holzgeist . . . $= C^2H^4O^2 = C^2H^3O+HO$ (s. S. 236)
Alkohol . . . . $= C^4H^6O^2 = C^4H^5O+HO$ (s. S. 207)
Kartoffelfuselöl $= C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{11}O+HO$ (s. S. 207)

d. h. diese Körper lassen sich sämmtlich als Hydrate von Verbindungen betrachten, denen die allgemeine Formel $C^xH^{x+1}O+HO$ zukommt.

Die Entstehung der genannten drei Säuren ist ebenfalls einander vollkommen analog, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

Holzgeist — Ameisensäure

$C^2H^4O^2+4O = C^2HO^3+3HO$

Alkohol — Essigsäure

$C^4H^6O^2+4O = C^4H^3O^3+3HO$

Kartoffelfuselöl — Valeriansäure

$C^{10}H^{12}O^2+4O = C^{10}H^9O^3+3HO.$

Es lässt sich demnach die Zusammensetzung dieser drei Säuren gemeinschaftlich durch die allgemeine Formel $C^xH^{x-1}O^3$ ausdrücken.

Die *Ameisensäure, Ac. formicum,* $= C^2HO^3+HO$ hat ihren Namen von ihrem Vorkommen in den Ameisen, aus welchen sie durch Destillation mit Wasser dargestellt werden kann, erhalten. Künstlich bildet sie sich nicht allein bei der langsamen Oxydation des Holzgeistes mittelst Platinmohr, und beim Erhitzen von Holzgeist mit einem Gemenge von Ätzkali und gebranntem Kalk unter Entwicklung von Wasserstoffgas ($C^2H^4O^2$ und $KO+HO = KO+C^2HO^3$ und $4H$), sondern auch bei manchen anderen Zersetzungsweisen organischer Körper, namentlich bei der Destillation von Zucker oder Stärke mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Stärke, 3,7 Th. Manganhyperoxyd, 3 Th. Wasser und 3 Th. Schwefelsäure). Um das auf diesem Wege gewonnene Destillat, welches im Wesentlichen aus verdünnter Ameisensäure besteht, aber auch etwas Essigsäure enthält, zu reinigen, verfährt man auf folgende Weise. Man digerirt die verdünnte Säure mit kohlensaurem Bleioxyd, bringt das ameisensaure Bleioxyd durch Abdampfen zur Krystallisation, und zersetzt dasselbe entweder durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, oder dadurch, dass man trockenes Schwefel-

wasserstoffgas über das bis zu 100° erwärmte Salz hinleitet. Im letzten Fall erhält man die Ameisensäure in concentrirtester Form als eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von durchdringend saurem Geruch und brennendem Geschmack. Ihr specifisches Gewicht beträgt in diesem Zustand 1,235. Unter 0° krystallisirt sie in glänzenden Blättchen; bei 100° geräth sie ins Sieden. Eine verdünntere Säure mit 2 At. Wasser raucht nicht an der Luft, krystallisirt noch nicht bei — 15° und siedet erst bei 106°. Spec. Gew. = 1,110. Erhitzt man Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxydgas, denn $C^2HO^3 = HO$ und $2CO$. Man kann die Ameisensäure als eine Oxydationsstufe des Radikals C^2H, des *Formyls*, betrachten, und demgemäss mit dem Namen *Formylsäure* belegen. — Die ameisensauren Salze sind grösstentheils krystallisirbar, ohne Ausnahme in Wasser, und zum Theil auch in Weingeist löslich. Sie sind ausgezeichnet durch ihre reducirenden Wirkungen, welche sie in der Wärme nicht allein auf die Lösungen der edlen Metalle, sondern auch auf Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze ausüben. — *Ameisensaures Ammoniak* $= H^4NO+C^2HO^3$ krystallisirt in quadratischen Säulen oder in federförmigen Krystallen, welche sich leicht in Wasser lösen, und in der Hitze in Wasser und Blausäure zerfallen, denn $H^4NO+C^2HO^3 = 4HO$ und HNC^2. — *Ameisensaures Natron* $= NaO+C^2HO^3+2HO$ krystallisirt schwierig und zerfliesst leicht an feuchter Luft. — *Ameisensaures Bleioxyd* $= PbO+C^2HO^3$ krystallisirt in farblosen, glänzenden, geraden rhombischen Säulen, welche an den Enden mit zwei Flächen zugeschärft sind, und sich in 36 Th. kaltem Wasser lösen. In Weingeist ist das Salz unauflöslich, welcher Umstand

zur Trennung vom essigsauren Bleioxyd benutzt werden kann. —

Die *Valeriansäure* oder *Baldriansäure, Ac. valerianicum,* = $C^{10}H^9O^3+HO$ findet sich in dem wässrigen Destillat der Baldrianwurzel, und verdankt ihre Entstehung einem Oxydationsprocess des oben S. 68 angeführten Valerols (= $C^{10}H^{10}O^2$), denn $C^{10}H^{10}O^2+2O = C^{10}H^9O^3+HO$. Künstlich erhält man diese Säure aus dem Kartoffelfuselöl theils durch langsame Verbrennung durch Platinmohr, theils durch Erhitzen mit einem Gemenge von Ätzkali und gebranntem Kalk unter Entwicklung von Wasserstoffgas, denn $C^{10}H^{12}O^2$ und $KO+HO = KO+C^{10}H^9O^3$ und 4H. Aus dem im letzteren Fall gebildeten baldriansauren Kali erhält man die Säure durch Destillation mit Schwefelsäure. — Die concentrirteste Baldriansäure enthält 1 At. Wasser, und bildet in diesem Zustand eine farblose ölartige Flüssigkeit, welche eigenthümlich durchdringend riecht, und scharf, sauer und stechend schmeckt. Sie wird bei — 21° noch nicht fest, siedet nach Trommsdorff bei 132°, nach Dumas bei 175°, und ihr specifisches Gewicht beträgt 0.94 im flüssigen, 3,55 im dampfförmigen Zustand. Mit Weingeist und Äther lässt sie sich in jedem Verhältniss mischen; dagegen erfordert sie 30 Th. Wasser zu ihrer Auflösung. Ein zweites Hydrat dieser Säure enthält 3 At. Wasser, und bildet sich immer dann, wenn die Säure aus der wässrigen Lösung eines ihrer Salze durch eine stärkere Säure ausgeschieden wird. Wegen ihrer Analogie mit der Essig- und Ameisensäure lässt sich die Baldriansäure als eine Oxydationsstufe des Radikals $C^{10}H^9$, des *Valeryls,* betrachten, und würde demgemäss *Valerylsäure* zu nennen sein. — Die baldriansauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, besitzen einen

schwachen Geruch nach Baldriansäure, und sind zum Theil krystallisirbar. —

Es ist bemerkenswerth, dass sich die Baldriansäure, Essigsäure und Ameisensäure ihrer Zusammensetzung nach an die Fettsäuren, deren Formeln oben S. 95 zusammengestellt sind, anschliessen, und dass die Baldriansäure nach Dumas *) mit derjenigen Säure identisch ist, welche bei der Verseifung des Delphin-Thrans erhalten wird, und *Phocensäure* genannt worden ist.

Achtundzwanzigstes Kapitel.

Chloroxalsäure.

Wenn das erste Hydrat der Essigsäure, der s. g. Eisessig in geräumigen Flaschen mit trocknem Chlorgas in Berührung gebracht und der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt wird, so beginnt sehr bald eine Zersetzung der Essigsäure, welche sich durch die Bildung weisser Dämpfe ankündigt, und nach Verlauf von 24 Stunden findet sich die Innenseite der Flaschen mit einer Krystallisation bekleidet, welche dem Eis der Fensterscheiben ähnlich ist, während sich ein dickflüssiges Liquidum auf dem Boden befindet. Beim Öffnen der Flaschen entweicht ein Gasgemenge, welches vorzugsweise aus Chlorwasserstoff, etwas Kohlensäure, und, wie es scheint, Phosgengas (vergl. Th. I. S. 62) besteht. Nachdem dies Gasgemenge durch Hineinleiten eines trocknen Luftstroms entfernt worden ist, wird der Inhalt der Flaschen mit möglichst wenigem Wasser ausgespült. Die erhaltene Lösung, welche aus Kleesäure, Salz-

*) Compt. rend. XVI. 1337.

säure, unzersetzter Essigsäure und einer neuen, von Dumas *) entdeckten und zuerst *Chloroxalsäure* genannten Verbindung besteht, wird darauf im luftleeren Raum über Schwefelsäure und Kalihydrat abgedampft, von welchen die erstere zur Absorption des Wassers, das letztere zur Aufnahme der Salz- und Essigsäure dient. Während der Verdunstung schiessen neben der Kleesäure Krystalle von Chloroxalsäure an, die von einander ausgelesen werden.

Die *Chloroxalsäure* krystallisirt in farblosen, meistens deutlich ausgebildeten Rhomboedern, welche leicht an der Luft zerfliessen, und daher auch leicht in Wasser, so wie ferner in Alkohol und Äther löslich sind. Sie riecht in der Kälte nur unbedeutend, dagegen im geschmolzenen, und noch mehr im dampfförmigen Zustand scharf und erstickend; schmeckt ätzend und scharf, greift im concentrirten Zustand die Haut an, und wirkt blasenziehend. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 46° und ihr spec. Gew. beträgt alsdann 1,617. Zwischen 195 und 200° geräth sie ins Sieden.

Die Zusammensetzung der krystallisirten Chloroxalsäure entspricht der Formel $C^4Cl^3O^3+HO$, so dass die Entstehung der wasserfreien Säure aus der Essigsäure durch die Gleichung $C^4H^3O^3$ und $6Cl = C^4Cl^3O^3$ und $3HCl$ erklärt werden kann. Dumas betrachtet diese Säure als eine Essigsäure, in welcher der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt (substituirt) worden sei, nennt sie daher gegenwärtig *Chloressigsäure, Acide chloracetique,* und erblickt in derselben eine Hauptstütze für seine oben (S. 269) angedeutete Substitutionstheorie, nach welcher eine Verbindung so lange ihren Cha-

*) Ann. der Pharm. XXXII. 106

rakter beibehält (demselben Typus angehört), als sie für jedes verlorene Wasserstoffatom ein Chloratom zum Ersatz erhält. Da aber die ganze Charakter-Ähnlichkeit der Essig- und s. g. Chloressigsäure sich darauf reducirt, dass beide sich mit Basen verbinden können, oder mit andern Worten, dass beide *Säuren* sind: so kann dieser Fall keinen Beweis für die Richtigkeit der Substitutionstheorie abgeben, und man betrachtet daher die Chloroxalsäure viel wahrscheinlicher mit Berzelius als eine Verbindung von Kleesäure mit einem analog zusammengesetzten Kohlenchlorid gemäss der Formel $C^2Cl^3+C^2O^3+HO$, wonach dieselbe sich einer Gruppe von Verbindungen anreiht, für welche die organische, wie die anorganische Chemie zahlreiche Repräsentanten aufzuweisen hat. —

Kocht man die Chloroxalsäure mit einem Überschuss von Ätzkali, so erhält man ein Gemenge von kohlensaurem Kali, Formylhyperchlorid, Chlorkalium und ameisensaurem Kali. Diese Zersetzung erklärt sich sehr einfach, wenn man annimmt, dass die Chloroxalsäure zunächst in Kohlensäure und Formylhyperchlorid ($=C^2HCl^3$) zerfalle, denn $C^2Cl^3+C^2O^3+HO = 2CO^2$ und C^2HCl^3, und dass letzteres unter der Einwirkung des Kalis zum Theil in Chlorkalium und ameisensaures Kali übergehe, denn C^2HCl^3 und $4KO = 3KCl$ und $KO+C^2HO^3$.

Bringt man dagegen eine wässrige Lösung von Chloroxalsäure mit Kaliumamalgam in Berührung, so bildet sich ein Gemenge von Chlorkalium und essigsaurem Kali, ohne dass Wasserstoffgas entwickelt wird, denn $C^2Cl^3+C^2O^3+3HO$ und $6K = 3KCl$ und $3KO+C^4H^3O^3$.

Die chloroxalsauren Salze sind so zusammengesetzt, dass 1 At. Basis an die Stelle des Wassers tritt, das in der krystallisirten Säure enthalten ist.

Anhang. — Wenn man Baldriansäure mit trocknem Chlorgas behandelt, so entstehen zwei verschiedene Zersetzungsprodukte, je nachdem die Einwirkung im Dunkeln, oder im Sonnenlicht vor sich geht. Im ersteren Fall bildet sich *Chlorvalerisinsäure* = $C^{10}H^7Cl^3O^4$ nach Dumas und Stass *), eine durchsichtige, geruchlose, syrupsartige Flüssigkeit, welche schwerer, als Wasser, ist, einen scharfen brennenden Geschmack besitzt, und etwas über 100° unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Dumas betrachtet diesen Körper ebenfalls als eine Stütze für seine Substitutionstheorie, weil die Summe der Chlor- und Wasserstoffatome gleich ist der Anzahl der Wasserstoffatome, welche in dem *Hydrat* der Baldriansäure enthalten sind, und schreibt daher

$$C^{10}\begin{matrix}H^7\\Cl^3\end{matrix}O^4$$

Von einer Nachweisung der Ähnlichkeit der Chlorvalerisinsäure und der Baldriansäure ist nicht weiter die Rede. — Findet die Einwirkung des Chlors auf die Baldriansäure unter dem Zutritt des Sonnenlichtes Statt, so entsteht *Chlorvalerosinsaure* = $C^{10}H^5Cl^4O^3+3HO$ nach Dumas und Stass, ein dickflüssiges Liquidum, welches scharf, brennend und etwas bitter schmeckt, und etwas schwerer, als Wasser, ist. Beim Erhitzen erleidet sie eine Zersetzung. Die chlorvalerosinsauren Alkalien sind leicht löslich in Wasser, und zersetzen sich bei überschüssiger Basis sehr schnell in Chlorkalium und eine bräunliche Materie, welche nicht näher untersucht worden sind. Die chlorvalerosinsauren schweren Metalloxyde sind sämmtlich unlöslich oder schwer löslich in Wasser; das Silberoxydsalz besitzt die Zusammensetzung $AgO+C^{10}H^5Cl^4O^3$. Auch

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XXXV. 150.

von dieser Säure nimmt Dumas an, dass dieselbe den unveränderten Typus der Baldriansäure besitze, indem 4 At. Chlor an die Stelle von 4 At. Wasserstoff getreten seien, und schreibt demgemäss

$$C^{10}\begin{matrix}H^{5}\\Cl^{4}\end{matrix}O^{3}$$

Die Ameisensäure zersetzt sich bei der Einwirkung von Chlorgas in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure, denn C^2HO^3+HO und $2Cl = 2CO^2$ und $2HCl$.

Neunundzwanzigstes Kapitel.

Aldehyd und Chloral.

Diese beiden Körper entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol, je nachdem der letztere sich im verdünnten oder wasserfreien Zustand befindet.

Aldehyd $= C^4H^4O^2 = C^4H^3O+HO$ nach Liebig *) erhält man am leichtesten, wenn 6 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser und 4 Th. Weingeist von 80 p. C. vermischt, und, nach Zusatz von 6 Th. feingepulvertem Manganhyperoxyd, bei gelinder Wärme der Destillation unterworfen werden. Die Mischung geräth anfangs stark ins Schäumen, so dass das Gemisch nur den dritten Theil der Retorte einnehmen darf. Das in einer wohl abgekühlten Vorlage aufgefangene Destillat wird über Chlorcalcium rectificirt, darauf mit Äther vermischt und durch Hineinleiten von trocknem Ammoniakgas gesättigt, wobei sich dann eine Verbindung von Aldehyd mit Ammoniak $= NH^3+C^4H^4O^2 = NH^4O+C^4H^3O$ abscheidet, die durch Abspülen mit Äther vollkommen rein erhalten werden kann. Aus dieser Verbindung lässt sich der

*) Ann. der Pharm. XIV. 134. — Pogg. Ann. XXXVI. 276.

Aldehyd durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abscheiden, und durch wiederholte Rectifikation über Chlorcalcium wasserfrei darstellen.

Der reine *Aldehyd* bildet eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit, welche bei 22° siedet, und deren specifisches Gewicht 0,79 beträgt. Das specifische Gewicht des Aldehyddampfs fand Liebig = 1,532, woraus hervorgeht, dass die Bestandtheile des Aldehyds auf 4 Vol. condensirt sind. Der Aldehyd riecht eigenthümlich ätherartig, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther, und geht leicht durch Absorption von Sauerstoff in Essigsäure über. Beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser reducirt der Aldehyd das Metall in Form einer spiegelnden Haut, welche die Wandungen des Gefässes überzieht, und geht dabei in *acetylige Säure* über, welche verbunden mit Silberoxyd in der Flüssigkeit aufgelöst ist. Diese Zersetzungen weisen darauf hin, dass der Aldehyd als *Acetyloxydhydrat* = C^4H^3O+HO zu betrachten, und dass die Bildung des acetyligsauren Silberoxyds durch folgende Gleichung zu erklären ist: $2AgO$ und $C^4H^3O = Ag$ und $AgO+C^4H^3O^2$. Zersetzt man die Lösung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoffgas, so fällt Schwefelsilber nieder, und die acetylige Säure wird abgeschieden. Die wässrige Säure, die auf diesem Wege erhalten wird, schmeckt rein sauer, röthet Lackmus, und lässt sich mit Basen verbinden; allein beim Abdampfen zersetzen sich die acetylsauren Salze in essigsaure Salze, und einen braunen harzartigen Körper.

Das oben bei der Bereitung des Aldehyds erwähnte *Aldehyd-Ammoniak* = $NH^3+C^4H^4O^2$, oder richtiger das *Acetyloxyd-Ammoniumoxyd* = $NH^4O+C^4H^3O$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Rhomboedern, riecht eigenthümlich ätherisch-ammo-

niakalisch, schmilzt zwischen 70 und 80°, und lässt sich bei 100° unverändert überdestilliren. Es löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, weniger leicht in Alkohol, fast nicht in Äther. Versetzt man die wässrige Lösung dieser Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd, so wird beim Erwärmen das Silber reducirt, und als ein spiegelblanker Überzug an die Wandungen des Glases abgesetzt. Mit der Zeit erleiden die Krystalle, selbst in luftdicht verschlossenen Gefässen eine Zersetzung und färben sich gelblich; am besten erhalten sie sich unter einer Schicht von reinem Äther.

Beim Aufbewahren geht der Aldehyd freiwillig in zwei verschiedene isomerische Modifikationen über, von welchen die eine oder der

Elaldehyd sich bildet, wenn wasserfreier Aldehyd einige Zeit einer Temperatur von 0° ausgesetzt wird. Es entstehen nach und nach lange, durchsichtige Nadeln, welche bei 2° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen. Diese Flüssigkeit siedet erst bei 94°, ist ohne Wirkung auf Silberoxyd, und vereinigt sich nicht mit Ammoniak, besitzt aber dieselbe procentische Zusammensetzung, wie der Aldehyd, von welchem sie sich indessen durch eine grössere Verdichtung der Bestandtheile unterscheidet, indem das specifische Gewicht ihres Dampfes nach Fehling *) 4,516, also das Dreifache des Aldehyds beträgt, so dass die Formel des Elaldehyds $= C^{12}H^{12}O^{6}$ ist. — Die zweite isomerische Modifikation ist der

Metaldehyd, welcher entsteht, wenn reiner Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschlossenen Glase aufbewahrt wird. Es sondern sich nach einiger Zeit lange, durchsichtige, vierseitige Pris-

*) Ann. der Pharm. XXVII. 321.

men ab, die sich bei 120° verflüchtigen, ohne vorher zu verdampfen, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol lösen, und aus letzterem wieder in Krystallen anschiessen. In der procentischen Zusammensetzung stimmt der Metaldehyd ebenfalls mit dem Aldehyd überein, so dass die Verschiedenheit beider in einer verschiedenen Verdichtung der Bestandtheile zu suchen ist. Das specifische Gewicht des dampfförmigen Metaldehyds ist nicht bekannt.

Dem Aldehyd analoge Verbindungen, welche anstatt des Sauerstoffs einen andern Zünder, Chlor, Brom oder Iod, enthalten, werden gebildet, wenn 4 At. ölbildendes Gas sich mit 2 At. des Zünders verbinden, $4CH+2Z = C^4H^3Z+HZ$. Werden diese Verbindungen mit Kalilösung behandelt, so entsteht einerseits Chlorkalium und Wasser, und andererseits wird der Körper C^4H^3Z abgeschieden.

Das *Acetyl-Chlorür* und *-Bromür* bilden bei der gewöhnlichen Temperatur farblose Gase, deren spec. Gewichte resp. 2,166 und 3,643 betragen. Ersteres verwandelt sich bei — 17° in eine tropfbare Flüssigkeit, hat aber grosse Neigung, wieder Gasform anzunehmen. Das Acetylbromür lässt sich leichter durch Erkalten zu einer farblosen Flüssigkeit von 1,52 spec. Gewicht verdichten, obgleich es ebenfalls schon bei der gewöhnlichen Temperatur ins Sieden geräth. Das *Acetyliodür* $= C^4H^3I$ dagegen ist bei der gewöhnlichen Temperatur eine permanente Flüssigkeit; in Dampfform zeigte es ein spec. Gewicht = 4,78, welche Zahl indessen der Berechnung zufolge zu gering ist, vielleicht wegen Unreinheit der verwandten Substanz.

Das *chlorwasserstoffsaure Acetylchlorür* oder der s. g. *Chloräther* $= C^4H^3Cl+HCl$ bildet eine wasserhelle, ätherisch-süsslich schmeckende und riechende

Flüssigkeit von ungefähr 1,25 spec. Gewicht. Sie siedet bei 83°, reagirt neutral und löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Das *bromwasserstoffsaure Acetylbromür* oder der s. g. *Bromäther* = $C^4H^3Br+HBr$ ist dem vorigen ähnlich, unterscheidet sich aber durch ein grösseres specifisches Gewicht (= 2,16) und einen höheren Siedepunkt, der erst bei 129° liegt. Zwischen —12° und 15° erstarrt es zu einer kampferartigen Masse.

Das *iodwasserstoffsaure Acetyliodür* oder der s. g. *Iodäther* = C^4H^3I+HI krystallisirt schon bei der gewöhnlichen Temperatur in seidenglänzenden Nadeln; riecht stark, durchdringend und zu Thränen reizend; schmeckt süss, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, und schmilzt ungefähr bei 72°, indem es sich zugleich durch Zersetzung braun färbt, und daher nicht (selbst nicht im luftleeren Raum) destillirt werden kann.

Chloral *) ist das Produkt der vollendeten Einwirkung des Chlors auf absoluten Alkohol. Seine Entstehung lässt sich entweder unmittelbar aus dem Alkohol nach der Gleichung:

Alkohol — Chloral

$\overbrace{C^4H^6O^2}$ und $8Cl = 5HCl$ und $\overbrace{C^4HO^2Cl^3}$

ableiten, oder als eine weitere Zersetzung des zuvor gebildeten Aldehyds betrachten, denn:

Aldehyd — Chloral

$\overbrace{C^4H^4O^2}$ und $6Cl = 3HCl$ und $\overbrace{C^4HO^2Cl^3}$.

Bei der letzteren Gleichung ist indessen zu bemerken, dass man bisher zwar keine Bildung von Aldehyd bei der Bereitung des Chlorals wahrgenommen

*) S. Liebig: Ann. der Pharm. I. 31.

hat, wohl aber ein Auftreten von Essigäther, welcher mit dem Aldehyd isomer ist, denn:

Aldehyd Essigäther

$$\overbrace{2C^4H^4O^2} = \overbrace{C^4H^5O+C^4H^3O^3}.$$

Das Chloral bildet eine farblose, wasserhelle, ölartige Flüssigkeit, riecht eigenthümlich, durchdringend, zu Thränen reizend, wirkt ätzend auf die Haut, kocht bei 94° und geht unverandert über. Spec. Gewicht = 1,502. Es löst sich leicht in Wasser, und bildet mit 2 Atomen desselben ein in rhomboidalen Säulen krystallisirendes Hydrat. Das wasserfreie Chloral verwandelt sich nach längerer Zeit in unlösliches Chloral, und erscheint in Form einer weissen, porcellanartigen Masse, die zwischen 150 und 200° sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Die Isomerie dieses Körpers mit dem Chloral geht theils aus den Analysen von Liebig und Regnault, theils aus dem von Letzterem beobachteten Umstand hervor, dass der feste Körper wieder in tropfbarflüssiges Chloral übergeht, wenn er längere Zeit in einem verschlossenen Glasrohr zwischen 200 und 250° erhitzt wird. — Dem Chloral vollkommen analog ist das *Bromal* = $C^4HO^2Br^3$, eine ölartige, farblose Flüssigkeit von 3,34 spec. Gewicht, welche erst über 100° siedet, und in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. Es besitzt einen scharfen, zu Thränen reizenden Geruch, und einen scharfen, ätzenden Geschmack.

Wird das Chloral mit wässrigen Alkalien in Berührung gebracht, so zersetzt es sich in ameisensaures Alkali und einen neuen Körper, der zuerst von Dumas *) den Namen *Chloroform* erhalten hat, seiner Zusammensetzung nach aber *Formylhyperchlorid*

*) Pogg. Ann. XXXI. 652.

$= C^2HCl^3$ genannt werden muss, indem sich derselbe als Ameisensäure (Formylsäure), in welcher der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt ist, betrachten lässt. Die Entstehung dieses Körpers ist aus folgender Gleichung ersichtlich

Chloral Ameisens. Kali

$\overbrace{C^4HO^2Cl^3}$, HO und KO $= \overbrace{KO+C^2HO^3}$, und C^2HCl^3.

Wird das Formylhyperchlorid mit Ätzkali bis zum Sieden erhitzt, so zersetzt es sich in Chlorkalium und ameisensaures Kali, denn C^2HCl^3 und $4KO = 3KCl$ und $KO+C^2HO^3$. — Das Formylhyperchlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,48 spec. Gewicht, welche bei 60° siedet, und leicht in Alkohol und Äther löslich ist. Es wird ebenfalls bei der Destillation des Alkohols mit Chlorkalk gebildet.

Vollkommen analoge Verbindungen sind das *Formylhyperbromid* $= C^2HBr^3$, eine farblose Flüssigkeit von 2,10 spec. Gewicht, welche weniger flüchtig ist, als die vorhergehende Verbindung; und das *Formylhyperiodid* $= C^2HI^3$, welches sich bildet, wenn man zu einer gesättigten Auflösung von Iod in Alkohol genau so lange eine alkoholische Auflösung von Ätzkali hinzusetzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, und darauf den Alkohol durch gelindes Erhitzen verjagt. Während dieser Operation krystallisirt das Formylhyperiodid in glänzenden gelben Blättchen heraus, während Iodkalium in der Mutterlauge zurückbleibt. Es riecht safranartig, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, und lässt sich bei 100° unzersetzt sublimiren. Die Entstehung dieser Verbindung erhellt aus folgender Gleichung: $C^4H^6O^2$, $8I$ und $2KO = 2KI$, $4HO$ und $2C^2HI^3$.

Dreissigstes Kapitel.

Zersetzungsprodukte des Indigos.

Unter den zahlreichen Zersetzungsprodukten, welche aus dem Indigo durch Einwirkung verschiedener Reagentien gewonnen werden können, sind die nachfolgenden in so fern von besonderem Interesse, als durch dieselben der Beweis geliefert wird, dass in gewissen Fällen eine Substitution von Chlor, Brom u. s. w. für Wasserstoff eintreten kann, ohne dass der Charakter der Verbindung dadurch eine wesentliche Änderung erleidet.

Wenn feingepulverter Indigo mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, und unter schwacher Erwärmung so lange in kleinen Portionen mit gewöhnlicher Salpetersäure versetzt wird, als eine Einwirkung, die sich durch Aufschäumen zu erkennen giebt, Statt findet: so bildet sich

Isatin = $NC^{16}H^5O^4$ nach Laurent und Erdmann *), welches in der Flüssigkeit theils aufgelöst, theils suspendirt ist. Verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und erhitzt bis zum Sieden, so setzt sich das Isatin aus der heiss filtrirten Flüssigkeit nach Verlauf von 12 Stunden in kleinen, röthlichen, warzenförmigen Krystallen ab, die durch Waschen mit verdünntem Ammoniak von einer anhängenden braunen, harzartigen Materie befreit, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt werden. Auf diese Weise erhalten, stellt das Isatin schöne glänzende, durchsichtige, rothbraune rhombische Prismen, deren Seitenflächen um ungefähr 133 und 47°

*) Vergl. über die Zersetzungsprodukte des Indigos Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 253. und die an diesem Ort angegebene Literatur.

gegen einander geneigt sind, dar. Es ist geruchlos, unveränderlich an der Luft, verbreitet im geschmolzenen Zustand in hohem Grade reizende Dämpfe, und erstarrt beim Erkalten zu einer nadelförmigen Krystallmasse. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem; sehr leicht in kochendem Alkohol; weniger leicht in Äther. Da das S. 189 abgehandelte Indigblau die Formel $NC^{16}H^5O^2$ besitzt, lässt sich das Isatin als eine höhere Oxydationsstufe des Indigblaus, oder als $NC^{16}H^5O^2+2O$ betrachten. — Wird Isatin mit concentrirter Kalilösung vermischt, so löst es sich in der Kälte mit intensiv violettrother Farbe; wird aber diese Lösung mit Wasser verdünnt oder bis zum Sieden erhitzt, so verwandelt sich das Isatin in

Isatinsäure = $NC^{16}H^6O^5$ nach Laurent, indem die Elemente von einem Atom Wasser assimilirt werden. Versetzt man die Lösung des isatinsauren Alkalis in Wasser oder Alkohol mit Salzsäure, so entsteht im ersten Augenblick kein Niederschlag; nach einiger Zeit aber setzen sich Krystalle von Isatin ab. Zersetzt man dagegen isatinsaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoffgas, und lässt die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose Lösung der Säure freiwillig im luftleeren Raum verdunsten, so erhält man ein weisses, flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser vollständig auflöst. Diese Lösung wird beim Erhitzen augenblicklich rothgelb und setzt Krystalle von reinem Isatin ab.

Lässt man einen Strom Chlorgas durch eine gelinde erwärmte Mischung von Isatin und Wasser streichen, so wird dem Isatin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt, und neben Chlorwasserstoff bildet sich

Chlorisatin oder *Chlorisatinase* = $NC^{16}H^4O^4Cl$ nach Laurent. Diese Verbindung krystallisirt in

orangegelben, durchsichtigen, rhombischen Prismen, welche nach G. Rose und Laurent mit dem Isatin isomorph sind. Das Chlorisatin ist geruchlos, luftbeständig, schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit, und stösst dabei gelbe Dämpfe von ähnlichem Geruch, wie verbrennendes Indigblau, aus. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in siedendem löst es sich mit rother Farbe; mit Alkohol liefert es eine tief orangegelbe Auflösung. — Übergiesst man Chlorisatin mit Kalilauge, so wird es beinahe schwarz, und bildet eine Auflösung, die für einige Augenblicke eine tiefrothe Farbe annimmt, welche in kurzer Zeit, besonders schnell beim Erwärmen, in Gelb übergeht, indem sich

Chlorisatinsäure = $NC^{16}H^5O^5Cl$ nach Erdmann bildet. Die Entstehung dieser Säure beruht also ebenfalls auf der Assimilation von 1 At. Wasser. Die Chlorisatinsäure kann nicht aus ihren Salzen isolirt werden. Versetzt man z. B. eine Auflösung von chlorisatinsaurem Kali mit Salzsäure, so entsteht im Augenblick des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten ein gelber Niederschlag; allein dieser löst sich sofort wieder auf; zugleich färbt sich die Flüssigkeit orangegelb, und setzt Chlorisatin in krystallinischen Schuppen ab. — Ein weiteres Zersetzungsprodukt des Indigos durch Chlor ist das

Bichlorisatin oder *Chlorisatinese* nach Laurent = $NC^{16}H^3O^4Cl^2$, welches sich als ein Isatin betrachten lässt, in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor ersetzt sind. Diese Verbindung gleicht in ihrem chemischen, wie physischen Verhalten so sehr dem Chlorisatin, dass es schwer hält, beide von einander zu unterscheiden, ohne eine Analyse anzustellen. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet es sich in

Form eines gelbrothen, körnigen Pulvers ab; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in kleinen, morgenrothen, glänzenden Nadeln und Blättchen, die sich bisweilen deutlich als vierseitige Prismen erkennen lassen. Das Bichlorisatin unterscheidet sich vom Chlorisatin durch etwas grössere Löslichkeit in Wasser. — In kalter Kalilauge löst es sich mit tiefrother Farbe auf, welche beim Erhitzen verschwindet und in Blassgelb übergeht, indem sich

Bichlorisatinsäure = $NC^{16}H^4O^5Cl^2$ nach Erdmann bildet, so dass auch hier wiederum die Umwandlung des Bichlorisatins in Bichlorisatinsäure durch Aufnahme der Elemente von 1 At. Wasser verursacht wird. Obgleich diese Säure etwas beständiger, als die Chlorisatinsäure, ist, und aus der concentrirten Auflösung des Kalisalzes durch stärkere Säuren als ein gelbes Pulver niedergeschlagen werden kann, so zersetzt sie sich doch ebenfalls sehr leicht, selbst beim Trocknen im luftleeren Raum, in Bichlorisatin und Wasser. —

Das *Bromisatin* = $NC^{16}H^4O^4Br$ und *Bibromisatin* = $NC^{16}H^3O^4Br^2$, so wie die, durch Einwirkung der Alkalien aus denselben gebildeten Säuren sind den abgehandelten Chlor-Verbindungen vollkommen analog. —

Die angeführten Fälle genügen vollkommen, um den Beweis zu liefern, dass in einigen organischen Verbindungen eine gewisse Menge Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Chlor oder Brom ersetzt werden kann, ohne dass dadurch der chemische Charakter der Verbindung eine wesentliche Änderung erleidet. Um diesen Umstand durch die Formeln anschaulicher zu machen, kann man daher die oben abgehandelten Verbindungen auf folgende Weise ausdrücken:

Isatin . . . . $= NC^{16}H^5O^4$; Isatinsäure . . . . $= NC^{16}H^6O^5$

Chlorisatin . $= NC^{16}\left\{\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}\right\}O^4$; Chlorisatinsäure . $= NC^{16}\left\{\begin{matrix}H^5\\Cl\end{matrix}\right\}O^5$

Bichlorisatin $= NC^{16}\left\{\begin{matrix}H^3\\Cl^2\end{matrix}\right\}O^4$; Bichlorisatinsäure $= NC^{16}\left\{\begin{matrix}H^4\\Cl^2\end{matrix}\right\}O^5$

Diese Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor und Brom ist eine der auffallendsten Erscheinungen, welche die organische Chemie aufzuweisen hat *). Der Wasserstoff auf der einen, und die genannten Zünder auf der anderen Seite, sind in allen ihren chemischen Eigenschaften so verschieden, wie nur zwei Körper gedacht werden können. Die einzige Ähnlichkeit zwischen diesen Elementen besteht in dem äusserlichen Umstand, dass die Atome derselben im gasförmigen Zustand einen gleichen Raum einnehmen, und man könnte sich daher zur Erklärung der in Rede stehenden Substitution nur darauf berufen, dass die Lücke, welche in einer organischen Verbindung durch das Austreten von je einem At. Wasserstoff entsteht, wiederum durch das Eintreten einer gleichen Chlor- oder Bromatomenmenge ausgefüllt werde.

*) Es ist einleuchtend, dass Chlor und Wasserstoff einander nicht ähnlicher werden, man möge dieselben als Electrochemiker, oder von irgend einem anderen Standpunkt aus betrachten, und dass mithin die angeführten Substitutionen den Gegnern der Electrochemie nicht minder räthselhaft erscheinen müssen, als den Vertheidigern dieser Theorie. Im Übrigen wird ein Angriff auf die Electrochemie, welcher sich auf die Substitutionen stützt, das Schicksal aller derjenigen Angriffe theilen, welche vom Gebiet der organischen Chemie aus gemacht werden, und denselben Erfolg haben, wie wenn man Fische mit Leimruthen fangen wollte

Einunddreissigstes Kapitel.

Chinolein.

Das *Chinolein* ist ein Produkt, welches bei der Zersetzung mehrerer Alkaloide (des Chinins, Cinchonins, Narkotins und Strychnins) durch Ätzkali gebildet wird. Man stellt dasselbe nach Gerhardt *) am vortheilhaftesten dar, indem man zuerst einige Stückchen Ätzkali in einer tubulirten Retorte zum Schmelzen bringt, etwas gepulvertes Cinchonin zusetzt und noch mehr erhitzt, bis letzteres braun wird und unter Aufblähen scharfe Dämpfe entwickelt, die sich in der Vorlage neben Wasser zu einer ölartigen, bei sorgfältiger Operation fast nicht gefärbten Flüssigkeit verdichten, während gleichzeitig freies Wasserstoffgas entweicht. Mit der Entwicklung dieser Dämpfe vermindert sich der auf dem Kali schwimmende Rückstand, worauf von Zeit zu Zeit mehr Cinchonin in kleinen Portionen zugesetzt wird. Bei dieser Operation entwickelt sich kein Ammoniak, wenn man dafür Sorge trägt, dass das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird.

Das so erhaltene Chinolein ist specifisch schwerer, als Wasser; riecht eigenthümlich, den Ignatiusbohnen ähnlich, schmeckt sehr scharf und bitter, ohne indessen, wie es scheint, giftig zu sein; und verhält sich wie eine Basis, indem es sich in allen Säuren löst und damit krystallisirbare Salze bildet. Es kann ohne Veränderung nur mit Wasser rectificirt werden.

Die salzsaure Auflösung des Chinoleins giebt mit Platin- und Quecksilberchlorid Niederschläge, welche in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem löslich sind. Die Platinverbindung krystallisirt, falls das Chinolein

*) Ann. der Chem u. Pharm XLII. 310. und XLIV. 279.

frei von Ammoniak war, beim Erkalten der wässrigen Lösung in schönen, goldgelben Nadeln, und entspricht nach der neuesten Analyse von Gerhardt der Formel $NC^{19}H^{10}+HCl+PtCl^2$, so dass das Chinolein sich den sauerstofffreien Alkaloiden (dem Coniin und Nikotin) anschliesst, und daher wahrscheinlich bei seiner Verbindung mit Sauerstoffsäuren *ein* Atom Wasser aufnimmt. Die dem Platinsalz entsprechende Quecksilberverbindung ist weiss und krystallinisch. Goldchlorid erzeugt in der salzsauren Chinoleinlösung ebenfalls einen Niederschlag. Das schwefelsaure Chinolein ist leicht löslich in Wasser, und giebt beim Abdampfen strahlige Krystalle. Chromsäure bildet mit dem Chinolein einen gelben, krystallinischen Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd erzeugt eine weisse Fällung.

Um die Entstehung des Chinoleins aus dem Chinin, Cinchonin und Strychnin zu erklären, stellt Gerhardt folgende Gleichungen auf:

Chinin — Chinolein

$\overbrace{NC^{20}H^{12}O^2}$ $= \overbrace{NC^{19}H^{10}}$, 2H und CO^2.

Cinchonin

$\overbrace{NC^{20}H^{12}O}+HO = NC^{19}H^{10}$, 3H und CO^2.

Strychnin

$\overbrace{N^2C^{44}H^{24}O^4}+8HO = 2NC^{19}H^{10}$, 12H und $6CO^2$.

Nach einer früheren Angabe von Gerhardt soll indessen die Entstehung des Chinoleins aus dem Strychnin und Narkotin mit der Bildung von eigenthümlichen Säuren verknüpft sein.

Zweiunddreissigstes Kapitel.

Einwirkung der Säuren auf den Alkohol.

Ätherbildung.

Bei der Einwirkung der Säuren auf den Alkohol bildet sich eine Gruppe eigenthümlicher Verbindungen, die mit dem Namen der *Ätherarten* belegt werden. Nach Verschiedenheit der angewendeten Säuren sind hier drei Hauptfälle zu unterscheiden.

1) Bei der Destillation des Alkohols mit mehreren starken Säuren, welche entweder feuerbeständig sind, oder sich erst bei höheren Graden verflüchtigen, namentlich mit Schwefel- oder Phosphorsäure, geht ein von jenen Säuren freies Produkt von der Zusammensetzung C^4H^5O über, welches *Schwefeläther, Aether sulphuricus,* richtiger aber *Äther* schlechthin genannt wird, weil jene erstere Benennung leicht zu der irrigen Voraussetzung verleiten könnte, als ob in dieser Verbindung Schwefel oder Schwefelsäure enthalten sei.

2) Bei Anwendung einer der s. g. Wasserstoffsäuren entsteht aus dem Alkohol eine dem Äther vollkommen analoge Verbindung, in welcher der Sauerstoff durch ein Äquivalent des Zünders (= Z) der Wasserstoffsäure vertreten wird, und welche daher durch die allgemeine Formel C^4H^5Z bezeichnet werden kann. Je nachdem also der Zünder aus Chlor, Brom, Iod oder Cyan besteht, sind hier verschiedene Verbindungen zu unterscheiden, die dem Herkommen nach mit den Namen: *Chlorwasserstoffäther, Bromwasserstoffäther* u. s. w. belegt werden.

3) Unterwirft man den Alkohol der Destillation mit flüchtigen Säuren, so wird zwar ebenfalls Äther gebildet, aber nicht in isolirter Form, sondern in

Verbindung mit der angewendeten Säure, so dass, wenn die letztere im wasserfreien Zustand durch Ac ausgedrückt wird, die Formel C^4H^5O+Ac allgemein *) die Zusammensetzung der hierher gehörigen Ätherarten bezeichnet. Sehr schwache Säuren, wie z. B. die Benzoesäure, üben diese Zersetzung des Alkohols *nur* unter Mitwirkung einer stärkeren Säure, gewöhnlich der Schwefelsäure, aus; bei anderen wird die Bildung des Äthers durch die Mitwirkung jener stärkeren Säure wenigstens sehr begünstigt. In manchen Fällen erhält man diese zusammengesetzten Ätherarten am leichtesten dadurch, dass man durch die alkoholische Lösung der Säure trocknes Chlorwasserstoffgas leitet.

Die Entstehung des Äthers aus dem Alkohol erhellt sehr einfach aus folgender Gleichung:

Äther Alkohol

$$\widetilde{C^4H^5O} = \widetilde{C^4H^6O^2}-HO.$$

Demgemäss lässt sich der Alkohol als ein Hydrat des Äthers, oder als C^4H^5O+HO betrachten, und in der That stehen alle Erscheinungen der Ätherbildung mit dieser Voraussetzung in der grössten Übereinstimmung. Um die Funktion der Säure bei der Ätherbildung zu erklären, scheint beim ersten Anblick die Annahme am einfachsten, dass die Säure durch ihre Verwandtschaft zum Wasser wirke, sich mit diesem verbinde, und dadurch den Äther in Freiheit setze. Diese von Fourcroy und Vauquelin aufgestellte Erklärung erschien für längere Zeit befriedigend; als man aber beobachtet hatte, dass selbst noch eine mit ungefähr 40 p. C. Wasser verdünnte Schwefelsäure

*) Ausgenommen, wenn Salpetersäure angewendet wurde, die nicht als solche, sondern reducirt zu salpetrichter Säure ($= NO^3$) mit dem Äther in Verbindung tritt.

den Alkohol in Äther verwandle, ohne dabei reicher an Wasser zu werden (indem der Äther mit Wasser verdünnt übergeht), und dass demnach eine so weit verdünnte Schwefelsäure ihr Ätherbildungsvermögen bis ins Unendliche fortbehält: so überzeugte man sich von der Unzulänglichkeit dieser Erklärung, und gelangte durch die Entdeckung der *Weinschwefelsäure* und deren wahren Zusammensetzung zu einer richtigen Einsicht in den Process der Ätherbildung. Da nämlich die Säure in denjenigen Ätherarten, die oben durch die Formel C^4H^5O+Ac repräsentirt wurden, vollkommen neutralisirt ist, und diese Ätherarten selbst sich durchaus indifferent verhalten, so lag der Gedanke nahe, diese letzteren als Salze, deren organische Basis Äther sei, zu betrachten, und es würde unter dieser Voraussetzung auffallend gewesen sein, wenn nur die schwächeren Säuren sich mit dem Äther verbinden könnten, die kräftigsten hingegen, wie Schwefel- und Phosphorsäure, keine Verwandtschaft zum Äther ausübten, indem oben angeführt wurde, dass bei der Destillation des Alkohols mit diesen Säuren ein von diesen letzteren freier Äther übergehe. Durch die Entdeckung der s. g. *Weinschwefelsäure*, welche beim Mischen von concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol entsteht, ist diese Schwierigkeit gehoben worden, seitdem man gefunden hat, dass diese Säure nicht, wie man früher annahm, Alkohol, sondern Äther enthalte, und sich nur darin von den übrigen säurehaltigen Ätherarten unterscheide, dass in ihr 2 At. Säure mit 1 At. Äther gleichsam zu saurem schwefelsauren Äther $= C^4H^5O+2SO^3$ verbunden sind. Auf analoge Weise bildet sich die *Weinphosphorsäure* $= C^4H^5O+PO^5$, welche also nur 1 Atom Phosphorsäure enthält, was nicht überraschen kann, da die Phosphorsäure auch in ihrem Verhalten gegen

anorganische Basen abweichende Sättigungsverhältnisse zeigt.

Anstatt also die Entstehung des Äthers bei der Destillation des Alkohols mit Schwefelsäure von der Anziehung dieser zum Wasser des Alkohols abzuleiten, muss man annehmen, dass der Ätherbildung eine Bildung von Weinschwefelsäure vorausgehe, und dass diese wiederum bei der Destillation in Schwefelsäure und Äther zerfalle. Da nur die concentrirte Weinschwefelsäure beim Kochen in Äther und Schwefelsäure zerfällt, die verdünnte hingegen Schwefelsäure und Alkohol oder Ätherhydrat giebt, so scheint bei der gewöhnlichen Ätherdestillation eine gewisse Menge von Schwefelsäure, oder eine gewisse Concentration derselben, und dadurch bedingte Siedhitze nothwendig zu sein, um die Wiedervereinigung des Äthers mit dem Wasser zu Alkohol zu verhindern.

Nach der Ansicht, dass der Äther eine organische Sauerstoffbasis, deren Radikal C^4H^5 man *Äthyl* genannt hat, ausmacht, bietet auch die Entstehung derjenigen Ätherarten, welche bei der Destillation des Alkohols mit den Wasserstoffsäuren entstehen, keine Schwierigkeit. Die Wasserstoffsäuren üben hier dieselbe Einwirkung auf den Alkohol (= Äthyloxydhydrat) aus, wie auf die Hydrate anorganischer Sauerstoffbasen: das Wasser wird abgeschieden, und durch doppelte Wahlverwandtschaft verbindet sich der Zünder der Wasserstoffsäure mit dem Radikal der Basis, so wie der Sauerstoff der letzteren mit dem Wasserstoff der ersteren zu Wasser; aus C^4H^5O+HO und HZ wird C^4H^5Z und $2HO$.

Der *Äther* bildet im reinen Zustand eine wasserhelle, sehr dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 0,71 spec. Gewicht bei 25°; riecht eigenthümlich, angenehm und durchdringend; schmeckt

stark, süsslich-aromatisch und kühlend. Bei — 31° fängt der Äther an, in Blättchen zu krystallisiren; bei — 44° gesteht er ganz zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse. Sein Siedepunkt liegt bei ungefähr 35°; aber auch bei der gewöhnlichen Temperatur verdunstet der Äther sehr rasch und unter starker Kälteerzeugung. Mit Alkohol lässt sich der Äther in jedem Verhältniss mischen (1 Theil Äther mit 2—3 Theilen Alkohol giebt die s. g. *Hoffmann-schen Tropfen*), nicht aber mit Wasser, von welchem er 9 Theile zur Auflösung erfordert.

Die *Weinschwefelsäure*, oder richtiger der saure schwefelsaure Äther, bildet sich bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf starken Alkohol oder Äther, nicht aber, wenn die eine oder die andere dieser Substanzen zu viel Wasser enthält. Bei Anwendung von Alkohol ist keine Erwärmung erforderlich; wendet man dagegen Äther an, so tritt die Bildung der Weinschwefelsäure erst bei höherer Temperatur ein. Da der weinschwefelsaure Baryt in Wasser löslich ist, so kann man die Weinschwefelsäure und Schwefelsäure durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt von einander trennen, indem man die Lösung des weinschwefelsauren Baryts vom unauflöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Versetzt man die Lösung des ersteren genau mit so viel Schwefelsäure, als zur Ausfällung des Baryts erforderlich ist, so erhält man eine farblose Auflösung von Weinschwefelsäure, die sich unter der Luftpumpe zu einer ölartigen Flüssigkeit von 1,319 spec. Gewicht concentriren lässt. Die so concentrirte Säure enthält noch Wasser, von welchem sie sich nicht befreien lässt, und zerfällt bei der Destillation in Äther und Schwefelsäure. Sie bildet mit den Basen Salze, welche sich als Doppelsalze von neutralem schwefelsaurem Äther

mit neutraler schwefelsaurer Basis betrachten lassen ($= C^4H^5O+SO^3+MO+SO^3$), ohne Ausnahme in Wasser löslich sind und zum grössten Theil krystallisirt erhalten werden können.

Der *Salpeteräther* $= C^4H^5O+NO^3$ bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure ($= NO^5$) auf Alkohol, indem ein Theil des letzteren die Salpetersäure zu salpetrichter Säure reducirt, und dabei selbst in Kohlensäure, Wasser, Essigsäure u. s. w. zerfällt, während ein anderer Theil durch Wasserverlust in Äther übergeht und mit der salpetrichten Säure zusammentritt. Da diese Reactionen mit grosser Energie von Statten gehen, so müssen Alkohol und Säure nach und nach mit einander in Berührung gebracht werden; im entgegengesetzten Fall ist die Menge der sich entwickelnden Gase oft so gross, dass sie nicht schnell genug entweichen kann, und ein Zerspringen der Destillationsgefässe veranlasst. Der übergegangene Salpeteräther wird von überschüssiger Säure und Alkohol durch Schütteln mit Wasser, dem etwas kohlensaures Kali zugesetzt wird, befreit und durch Destillation rectificirt. Der reine Salpeteräther bildet eine blassgelbe, neutrale Flüssigkeit von ungefähr 0,88 specifischem Gewicht, riecht durchdringend ätherisch und zugleich äpfelartig, und schmeckt stechend süsslich. Er siedet schon bei 21° und verdunstet bei der gewöhnlichen Temperatur unter starker Kälteerzeugung. Der Salpeteräther wird sehr leicht durch Zersetzung sauer, selbst wenn er zum medicinischen Gebrauch mit Alkohol versetzt ist, als *Spiritus nitri dulcis*. In Wasser löst er sich wenig (nur in 48 Theilen).

Der *Essigäther* $= C^4H^5O+C^4H^3O^3$ bildet sich bei der Destillation von concentrirter Essigsäure mit Alkohol, leichter jedoch, wenn zugleich Schwefel-

säure hinzugesetzt wird. Von Alkohol und Wasser befreit, stellt er eine farblose, neutrale Flüssigkeit dar, deren Geruch zugleich an Essig und Äther erinnert, die bei 74° kocht, sich in 8 Theilen Wasser löst, und mit Alkohol in allen Verhältnissen mischen lässt. Spec. Gew. = 0,88. — Analog zusammengesetzt, wie der Essigäther, sind die übrigen Ätherarten, welche eine Sauerstoffsäure enthalten: z. B. der *Oxaläther* ($= C^4H^5O+C^2O^3$), der *Benzoeäther* ($= C^4H^5O+C^{14}H^5O^3$) u. a. m.

Das *Äthylchlorür* oder der *leichte Salzäther* = C^4H^5Cl, bildet sich beim gelinden Erwärmen eines Gemisches von Salzsäure und Alkohol, wobei die Vorlage stark abgekühlt werden muss, da der Salzäther schon bei 12° siedet. Das specifische Gewicht des tropfbarflüssigen Äthers beträgt nach Thénard 0,874. Der Salzäther riecht durchdringend ätherisch, schmeckt süsslich aromatisch, hintennach etwas knoblauchartig, und löst sich in 24 Theilen Wasser, dagegen in Alkohol in jedem Verhältniss. — Analoge Verbindungen bilden die übrigen Zünder des ersten Ranges, so wie das Cyan. — Leitet man Äthylchlorürgas in eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium, so erhält man Chlorkalium und

Äthylsulphür = C^4H^5S nach Löwig, eine farblose Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und 0,825 spec. Gew. Siedet bei 73°.

Destillirt man dagegen ein Gemenge von weinschwefelsaurem Kali mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, so bildet sich eine dem Alkohol analoge Verbindung, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, das s. g.

Mercaptan oder *schwefelwasserstoffsaure Äthylsulphür* = C^4H^5S+HS nach Zeise *), denn

*) Pogg. Ann. XXXI. 369.

$KO+SO^3+C^4H^5O+SO^3$ und $KS+HS=2(KO+SO^3)$ und C^4H^5S+HS. Das Mercaptan ist ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum von durchdringendem Knoblauchgeruch und 0,842 spec. Gew. bei 15°. Sein Siedepunkt liegt nach Liebig bei ungefähr 36°. Es lässt sich mit Alkohol und Äther in jedem Verhältniss mischen, während es nur wenig löslich in Wasser ist. Diejenigen Metalloxyde, welche durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden, wirken auf das Mercaptan auf solche Weise ein, dass Wasser und Schwefelmetall gebildet wird, welches letztere mit dem Äthylsulphür in Verbindung tritt. Zeise nennt diese Verbindungen *Mercaptide*, z. B. *Quecksilbermercaptid* $= C^4H^5S+HgS$.

Anhang. — Ein Nebenprodukt der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol ist das *schwere Weinöl*, welches sich gegen das Ende der Destillation bildet, wenn bereits schweflichte Säure anfängt sich zu entwickeln. Es kann dasselbe, als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Äther mit schwefelsaurem Kohlenwasserstoff $= C^4H^5O+SO^3+C^4H^4+SO^3$ betrachtet werden. Es ist im reinen Zustand anfangs farblos, nimmt aber mit der Zeit eine schöne dunkelgrüne Farbe an; riecht aromatisch, durchdringend, schmeckt stechend und kühlend; löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther; spec. Gewicht = 1,133. — In Berührung mit Wasser zersetzt es sich allmälig in Weinschwefelsäure und *leichtes Weinöl* $= C^4H^4$, eine farblose, dicke, ölartige Flüssigkeit von 0,921 spec. Gewicht, welche nach einiger Zeit in eine krystallisirte Substanz, *festes Ätherin*, und ein flüssiges Oel, beide $= CH$, zerfällt.

Dreiunddreissigstes Kapitel.

Einwirkung der Säuren auf den Holzgeist und Xylit.

Die hier anzuführenden Verbindungen, deren Entdeckung wir Dumas und Peligot *) verdanken, wurden von diesen Chemikern nur aus dem Holzgeist durch Behandlung desselben mit Säuren erhalten. Später erhielten Weidmann und Schweizer **) dieselbe Reihe von Verbindungen durch eine gleiche Behandlung des Xylits. Ihrer Zusammensetzung nach stehen diese Verbindungen in demselben Verhältniss zum Holzgeist, wie die im vorigen Kapitel aufgeführten Ätherarten zum Alkohol. Man braucht nämlich nur das in den letzteren vorausgesetzte Radikal, *Äthyl* (C^4H^5), mit einem anderen, dem *Methyl*, von der Zusammensetzung C^2H^3, zu vertauschen, um die Formeln für diese neuen Verbindungen zu erhalten, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Alkohol oder Äthyloxydhydrat . . . . . = C^4H^5O+HO
Holzgeist oder Methyloxydhydrat . . . = C^2H^3O+HO

Äther oder Äthyloxyd . . . . . = C^4H^5O
Holzäther oder Methyloxyd . . . . . = C^2H^3O

Chlorwasserstoffäther oder Äthylchlorür . . = C^4H^5Cl
Chlorwasserstoffholzäther od. Methylchlorür = C^2H^3Cl

Essigäther od. essigsaures Äthyloxyd = $C^4H^5O+\overline{A}$
Essigholzäther od. essigs. Methyloxyd = $C^2H^3O+\overline{A}$

Weinschwefelsäure . . . . . = $C^4H^5O+2SO^3$
Holzweinschwefelsäure . . . . . = $C^2H^3O+2SO^3$

u. s. w.

Da sich der Xylit als eine Methyloxyd-Verbindung (als unteracetyligsauresMethyloxyd $=2C^2H^3O+C^8H^6O^3$,

*) Pogg. Ann. XXXVI. 88.
**) Ebendas. XLIII. 593. und XLIX. 135.

vergl. S. 236) betrachten lässt, so ist einleuchtend, wie derselbe bei der Behandlung mit Säuren dieselben Produkte, wie der Holzgeist, liefern kann.

Der *Holzäther* bildet ein farbloses Gas, das bei — 16° noch nicht flüssig wird, ätherartig riecht, neutral reagirt und sich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist und Holzgeist löst. Da der Holzäther durch die Formel C^2H^3O repräsentirt wird, so ist er isomer mit dem Alkohol, indem man nur die Formel des Holzäthers zu verdoppeln braucht, um zu der des Alkohols zu gelangen. Dieser Fall von Isomerie erhält noch dadurch besonderes Interesse, dass auch die specifischen Gewichte des Holzäthers und Alkohols im gasförmigen Zustand einander gleich sind (= 1,5840), während man in anderen Fällen die Verschiedenheit isomerischer Körper aus einer ungleichen Verdichtung der Bestandtheile zu erklären gewohnt ist. Es bleibt daher hier nur übrig, diese Verschiedenheit aus einer ungleichen *Anordnung* der Bestandtheile abzuleiten.

Der *Chlorwasserstoffholzäther* oder das *Methylchlorür* bildet ebenfalls ein farbloses, ätherartig riechendes Gas, welches seine Aggregationsform noch bei — 18° behauptet, und dessen specifisches Gewicht zu 1,736 gefunden wurde. Das Gas löst sich in Wasser, und reagirt in dieser Form weder auf Lackmus, noch auf salpetersaures Silberoxyd.

Der *Essigholzäther* riecht ähnlich wie der gemeine Essigäther, und bildet eine farblose Flüssigkeit von 0,919 spec. Gewicht, deren Siedepunkt bei 58° liegt.

Die *Holzweinschwefelsäure* krystallisirt in weissen Nadeln, die sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen. Die Doppelsalze, welche sie mit den Basen bildet, scheinen alle auflöslich, die meisten

zerfliesslich zu sein; das Kali- und Barytsalz ist leicht krystallisirbar. Sie zerfällt beim Erwärmen in Schwefelsäure und *schwefelsauren Holzäther* = $C^2H^3O+SO^3$, eine farblose, ölartige, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit, von 1,324 spec. Gewicht, die bei 188° siedet und unverändert überdestillirt.

Anhang. — Das dem Alkohol und Holzgeist analoge Kartoffelfuselöl = $C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{11}O+HO$ (s. S. 207) liefert bei der Behandlung mit Säuren eine Reihe von Verbindungen, welche den Äthyl- und Methyl-Verbindungen parallel läuft. In diesen Verbindungen tritt das Radikal $C^{10}H^{11}$, das *Amyl,* an die Stelle des Äthyls oder Methyls, so dass zunächst das Kartoffelfuselöl als Amyloxydhydrat zu betrachten ist.

Das *Amyloxyd* = $C^{10}H^{11}O$, der kürzlich von Gaultier de Claubry *) dargestellte Äther dieser Reihe, bildet eine farblose, geschmacklose Flüssigkeit, welche ätherisch riecht und bei 170° siedet. Das Amyloxyd löst sich in Schwefelsäure mit schön rother Farbe.

Das *saure schwefelsaure Amyloxyd* = $C^{10}H^{11}O+2SO^3+HO$ erhält man auf ähnliche Weise, wie die analoge Weinschwefelsäure. Dampft man die wässrige Lösung dieser Verbindung in gelinder Wärme, oder im luftleeren Raum bis zur Syrupsconsistenz ab, so krystallisirt dieselbe bisweilen in sehr feinen Nadeln. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sich diese Verbindung in Schwefelsäure und Amyloxydhydrat. Mit den Basen bildet das saure schwefelsaure Amyloxyd Doppelsalze, die ohne Ausnahme löslich sind. Das Baryt-Doppelsalz = $BaO+SO^3+C^{10}H^{11}O+SO^3$

*) Compt. rend. XV. 171.

krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Das *Amylchlorür* = $C^{10}H^{11}Cl$, so wie die entsprechende Brom- und Jod-Verbindung, entsteht, wenn Chlor- (Brom- oder Iod-) Phosphor mit Fuselöl der Destillation unterworfen wird. Das erstere bildet eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche bei 102° siedet und unauflöslich in Wasser ist. Salpetersaures Silberoxyd zersetzt das Amylchlorür nicht.

Das *essigsaure Amyloxyd* = $C^{10}H^{11}O+C^4H^3O^3$ wird auf ähnliche Weise, wie der entsprechende Essigäther, dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, welche specifisch leichter, als Wasser, ist, und bei 125° siedet. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. —

Überblickt man die den Alkoholarten und den daraus darstellbaren Säuren zum Grunde liegenden Radikale

Methyl	$= C^2H^3$	Formyl	$= C^2H$
Äthyl	$= C^4H^5$	Acetyl	$= C^4H^3$
Amyl	$= C^{10}H^{11}$	Valeryl	$= C^{10}H^9$,

so zeigt sich, dass die basenbildenden Radikale ein Atom Wasserstoff mehr, als Kohlenstoff, enthalten, während umgekehrt in den säurenbildenden Radikalen der Kohlenstoff um ein Atom vorwiegt.

Vierunddreissigstes Kapitel.

Säuren, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen gebildet werden.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen entstehen häufig Zersetzungspro-

dukte von saurem Charakter, und zwar entweder durch einen blossen Oxydationsakt, oder zugleich dadurch, dass die Salpetersäure (oder eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs) sich mit der zersetzten organischen Substanz verbindet und eine *gepaarte* Säure (vgl. S. 135) bildet. Zu den Säuren, welche auf die erstere Weise entstehen, gehören folgende.

Schleimsäure, Ac. mucicum, $= C^6H^4O^7+HO$ nach Berzelius, entsteht, wenn 1 Th. Gummi oder besser Milchzucker mit 5 Theilen Salpetersäure von 1350 spec. Gew. so lange erwärmt wird, bis die Gasentwicklung aufhört. Aus der erkalteten Flüssigkeit setzt sich die Säure erst nach mehreren Tagen vollständig ab in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers, das von anhängender Salpetersäure durch Waschen mit Wasser befreit werden kann, da die Schleimsäure sehr wenig in kaltem Wasser, und nur in 66 Theilen kochendem Wasser löslich ist. In Alkohol und Äther ist sie ganz unauflöslich. Die wässrige Lösung der Schleimsäure erleidet, wenn sie in der Siedhitze gesättigt und bei dieser Temperatur zur Trockne abgedampft wird, eine Modifikation, indem der etwas gefärbte Rückstand von Alkohol gelöst wird, und beim freiwilligen Verdunsten des letzteren in quadratischen Blättchen krystallisirt. Die modificirte Säure löst sich in 18 Th. kochendem und 73 Th. kaltem Wasser, und geht wieder in gewöhnliche Schleimsäure über, wenn man die kochend gesättigte Auflösung erkalten lässt. Hieraus geht hervor, dass die modificirte Säure entweder mit der gewöhnlichen isomer, oder durch blossen Wassergehalt verschieden ist. Die Entstehung der Schleimsäure lässt sich auf folgende Weise ableiten:

Milchzucker Schleimsäure

$\widetilde{C^{12}H^{12}O^{12}}$ und $2NO^5 = \widetilde{2C^6H^4O^7}+4HO$ und $2NO^2$.

Die schleimsauren Salze mit alkalischer Basis sind auflöslich, alle übrigen unlöslich. Das *schleimsaure Ammoniak* = $H^4NO+C^6H^4O^7$ krystallisirt in abgeplatteten vierseitigen Prismen, und ist leicht löslich, während das Ammoniaksalz der modificirten Säure unlöslich oder schwer löslich ist.

Zuckersäure, Ac. saccharicum, = $C^6H^4O^7$ nach Hess *) und Heintz **), wird nach Letzterem am besten erhalten, wenn man 1 Th. Rohrzucker mit 3 Th. Salpetersäure von 1250 so lange, bis die Einwirkung beginnt, erwärmt, und, nachdem die Temperatur auf 50° gesunken ist, die Flüssigkeit so lange auf dieser Temperatur erhält, als sie grünlich gefärbt ist. Die Flüssigkeit wird darauf mit trocknem kohlensauren Kali gesättigt, und mit so viel Essigsäure versetzt, dass der Geruch dieser Säure deutlich zu erkennen ist. Nach Verlauf einiger Tage krystallisirt alsdann saures zuckersaures Kali heraus. Aus diesem Salz lässt sich die Säure am besten isoliren, wenn man dasselbe zuerst genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die Lösung mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd fällt, und das ausgewaschene zuckersaure Kadmiumoxyd mit Wasser anrührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die im Wasserbade bis zur Syrupsdicke abgedampfte Auflösung der Zuckersäure verwandelt sich beim Austrocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure in eine farblose, spröde Masse ohne alle Zeichen einer Krystallisation, und zieht an der Luft fast augenblicklich Feuchtigkeit an. Die Zuckersäure löst sich ebenfalls leicht in Alkohol,

*) Pogg. Ann. XLII. 347, und ebendas. XLVI, 411, woselbst Thaulow's irrige Ansichten über die Zuckersäure (Ann. der Pharm. XXVII. 113.) widerlegt werden.

**) Ebendas. XLI. 315.

aber schwer in Äther. Eine verdünnte wässrige Lösung derselben schimmelt leicht an der Luft; im concentrirten Zustand erhält sie sich unverändert. Das *saure zuckersaure Kali* = $KO+2C^6H^4O^7+HO$ löst sich nur in ungefähr 90 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, und krystallisirt daher leicht in farblosen, feinen, schiefen rhombischen Prismen *). — Die Zuckersäure ist demnach mit der Schleimsäure isomer.

Korksäure, Ac. subericum, = $C^8H^6O^3+HO$ nach Bussy, verdankt ihren Namen ihrer Entstehung beim Kochen von Kork mit Salpetersäure. Bromeis **) hat indessen gezeigt, dass diese Säure ebenfalls bei der Behandlung von Stearin-, Margarin- und Oelsäure mit Salpetersäure gebildet wird. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sich die Korksäure in feinen, weissen Körnern ab, welche im trocknen Zustand bei 120° schmelzen, und bei höherer Temperatur unverändert in kleinen Tropfen, die beim Erkalten zu langen eisartigen Nadeln erstarren, überdestilliren. Die Korksäure löst sich schwer in kaltem Wasser, aber in 2 Th. heissem Wasser, in 1 Th. siedendem Alkohol, so wie in 10 Th. kaltem und 6 Th. siedendem Äther.

Terpenthinsäure, *Ac. terebinthinicum*, nach Bromeis ***) = $C^{14}H^9O^7+HO$, bildet sich beim Kochen von Terpenthinöl oder Fichtenharz mit Salpetersäure. Sie krystallisirt in kleinen, glänzenden, vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen, schmilzt schwer, und lässt sich nicht sublimiren. Die wässrige Lösung die-

*) Über die zuckersauren Salze vgl. Heintz a. a. O. S. 320.

**) Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVI. 293.

***) Ebendas. XXXVII. 297.

ser Säure wird durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt; eben so wenig erzeugt das terpenthinsaure Ammoniak mit Chlorcalcium, neutralem essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge.

Kamphersäure, Ac. camphoricum, $= C^{10}H^{7}O^{3}+HO$ nach Laurent *), entsteht, wenn Kampher mit seinem zehnfachen Gewicht concentrirter Salpetersäure anhaltend erhitzt wird. Dampft man die erhaltene Auflösung ab und lässt erkalten, so krystallisirt die Kamphersäure verunreinigt mit unverändertem Kampher heraus. Um letzteren abzuscheiden, löst man die Krystalle in kochendem Wasser, neutralisirt die Auflösung mit kohlensaurem Kali, scheidet den ungelösten Kampher ab, und vermischt die durch Abdampfen concentrirte Auflösung des kamphersauren Kalis noch heiss mit überschüssiger Salpetersäure. Beim Erkalten krystallisirt die Kamphersäure in kleinen, farblosen, durchsichtigen Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, besser in heissem, und sehr leicht in Alkohol und Äther löslich sind. Sie schmilzt bei 170°; bei höherer Temperatur erhält man neben Wasser ein krystallinisches Sublimat von der Zusammensetzung der wasserfreien Kamphersäure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Kamphersäure unzersetzt auf. Die Entstehung der Kamphersäure erhellt aus folgender Gleichung:

Kampher — Kamphersäure

$\widetilde{C^{10}H^{8}O}$ und $NO^{5} = \widetilde{C^{10}H^{7}O^{3}+HO}$ und NO^{2}.

Die kamphersauren Salze, welche ein Alkali des ersten oder zweiten Ranges zur Basis haben, sind löslich, die übrigen meistens unlöslich. —

*) Ann. der Pharm. XXII 138.

Diejenigen stickstoffhaltigen Säuren, welche Salpetersäure, oder eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs enthalten, bilden mit den Basen, namentlich mit Kali und Natron, so wie mit den edlen Metalloxyden, Salze, welche theils mit den salpetersauren Salzen die Eigenschaft gemein haben, auf glühenden Kohlen zu verpuffen, theils beim Behandeln mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure rothe Dämpfe von salpetrichter Säure zu entwickeln. Zu diesen gepaarten Säuren gehören besonders folgende.

Pikrinsalpetersäure (*Kohlenstickstoffsäure* nach Liebig, weil derselbe diese Säure irrthümlich für wasserstofffrei hielt), *Ac. picronitricum*, nach Dumas *) $= N^3C^{12}H^2O^{13}+HO$. Da diese Säure nicht allein bei der Behandlung stickstoffhaltiger Stoffe, wie Indigo, und Seide, sondern auch stickstofffreier Substanzen, wie Salicin und Coumarin, mit concentrirter Salpetersäure gebildet wird, so ist anzunehmen, dass der Stickstoff in dieser Säure in Form einer Oxydationsstufe des Stickstoffs enthalten sei. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die oben mitgetheilte empirische Formel mit dem Ausdruck $C^{12}H^2O+3NO^4+HO$ zu vertauschen ist, da diese Säure bei ihrer Verbindung mit Basen 1 At. Wasser gegen 1 At. Basis austauscht. Man erhält diese Säure am einfachsten, wenn man Salicin in kleinen Portionen so lange in heisse Salpetersäure von 1340 einträgt, als eine Entwicklung von salpetrichter Säure stattfindet. Beim Erkalten krystallisirt die Pikrinsalpetersäure in harten, glänzenden, gelben Oktaedern, welche beim Waschen mit Wasser matt werden, und sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, so wie in Alkohol und Äther mit gelber Farbe lösen. Die Auflö-

*) Ann der Chem. u. Pharm. XXXIX. 350.

sungen schmecken sehr bitter. In gelinder Wärme schmilzt und sublimirt die Pikrinsalpetersäure ohne Rückstand; beim raschen Erhitzen tritt Verpuffung ein. — Unter den pikrinsalpetersauren Salzen, welche sämmtlich beim Erhitzen verpuffen, und grösstentheils gelb oder braun gefärbt sind, ist besonders das *pikrinsalpetersaure Kali* durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Es erfordert 260 Th. kaltes und 14 Th. kochendes Wasser zu seiner Auflösung, und krystallisirt in langen, glänzenden, gelben Prismen. Die Pikrinsalpetersäure wird daher bisweilen als Reagens für Kali benutzt. Das Natron- und Ammoniaksalz sind löslich; die meisten schweren Metallsalze sind unlöslich.

Chrysolepinsäure $= N^3C^{12}H^2O^{13}+HO$ nach Schunck *), also isomer mit der vorhergehenden, entsteht neben anderen Produkten bei einer lange fortgesetzten Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe. Sie krystallisirt in schönen, goldgelben, glänzenden Schuppen, und unterscheidet sich von der vorhergehenden durch dunklere Farbe, stärkeren Glanz, und Mangel an einer regelmässigen Krystallform. Gegen Wasser verhält sie sich ähnlich, wie die Pikrinsalpetersäure, jedoch ist sie noch weniger löslich. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. Die Auflösungen sind gelbbraun, und schmecken intensiv bitter. — Die chrysolepinsauren Salze haben im Allgemeinen grosse Ähnlichkeit mit den pikrinsalpetersauren: sie verpuffen, wie diese, beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit, sind ebenfalls alle mehr oder weniger gelb oder gelbbraun gefärbt, unterscheiden sich aber durch eine viel grössere Löslichkeit. Auch das *chrysolepinsaure Kali* ist weit löslicher in Wasser, als

*) Ann. der Chem. u Pharm. XXXIX. 7.

das pikrinsalpetersaure. Es krystallisirt in langen Nadeln, welche im durchfallenden Licht gelbbraun sind, im reflectirten einen schönen, violetten Metallglanz zeigen.

Chrysamminsäure = $N^2C^{15}HO^{12}+HO$ nach Schunck *), bildet sich ebenfalls bei der lange fortgesetzten Behandlung der Aloe mit Salpetersäure. Sie stellt ein grünlichgelbes Pulver dar, welches aus kleinen, glänzenden Schuppen besteht. Wasser löst diese Säure, selbst in der Siedhitze, wenig auf, erhält aber von der geringen Menge, welche sich löst, eine purpurrothe Farbe und einen bittern Geschmack. In Alkohol und Äther löst sie sich in grösserer Menge. — Die Salze der Chrysamminsäure zeichnen sich durch ausserordentliche Schwerlöslichkeit aus, selbst diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben. Sie krystallisiren meistens in kleinen Nadeln oder Schuppen, deren Flächen gewöhnlich einen schönen goldgrünen Glanz zeigen. Beim Erhitzen verpuffen sie mit grosser Heftigkeit. Das *chrysamminsaure Kali* krystallisirt aus der siedendheissen Lösung in kleinen, goldgrünen Blättchen; beim schnellen Erkalten setzt es sich oftmals in Form eines carminrothen Pulvers ab, das sich unter dem Mikroskop als aus lauter kleinen Krystallnadeln, deren Flächen einen goldgelben Glanz besitzen, bestehend ausweist. Es erfordert 1250 Th. kaltes Wasser, um gelöst zu werden; in kochendem Wasser löst es sich ziemlich leicht. Das Natronsalz hat dasselbe Ansehen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Beim Behandeln mit Ammoniak erleidet die Chrysamminsäure eine Veränderung. Wird die Säure mit wässrigem Ammoniak gekocht, so löst sie sich zu einer dunkel purpurrothen Flüssigkeit auf,

*) A. a. O. S. 15.

welche beim Erkalten dunkelgrüne Krystallnadeln absetzt. Wird zu der kochenden Lösung derselben Salpetersäure gesetzt, so scheidet sich keine Chrysamminsäure ab, sondern die Flüssigkeit färbt sich hell purpurroth, und setzt beim Erkalten kleine, schwarze, demantglänzende Blättchen ab, die beim Kochen mit Salpetersäure wieder in Chrysamminsäure übergehen.

Indigsäure oder *Anilsäure* = $NC^{14}H^{4}O^{9}+HO$ nach Dumas *), bildet sich, wenn 1 Th. Indigo in kleinen Portionen in ein erwärmtes Gemisch von 2 Th. Salpetersäure von 1350 spec. Gew. und 8 Th. Wasser eingetragen, und die Lösung nach beendigter Einwirkung heiss filtrirt wird, worauf die Indigsäure beim Erkalten herauskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren erhält man die Säure in weissen, oder schwach gelblichen feinen Nadeln, die leicht schmelzen, und beim Erkalten zu einer krystallinischen, aus sechsseitigen Tafeln bestehenden Masse erstarren. Bei etwas höherer Temperatur sublimirt sie ohne Rückstand in weissen Nadeln. Sie löst sich in 1000 Th. kaltem, reichlicher in heissem Wasser, leicht in Alkohol. — Die indigsauren Salze sind noch wenig untersucht; das neutrale Bleisalz ist durch Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

Anhang. — Wenn salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit überschüssiger Salpetersäure und Weingeist erwärmt werden, bildet sich nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag von *knallsaurem Silberoxyd* oder *Quecksilberoxydul.* Die wasserfreie Knallsäure, welche sich aus keinem ihrer Salze isoliren lässt, ohne zersetzt zu werden,

*) Ann. der Pharm. XXII. 75.

ist nach Gay-Lussac und Liebig *) mit der Cyansäure (s. Th. I. S. 65) isomer, und wird demnach durch die Formel NC^2O ausgedrückt. Die Entstehung dieser Säure erklärt Liebig durch folgende Gleichung:

Äther Knallsäure

$$\overbrace{C^4H^5O} \text{ und } 2NO^3 = \overbrace{2NC^2O} \text{ und } 5HO.$$

Die salpetrichte Säure entsteht dadurch, dass ein Theil des Weingeists durch den Sauerstoff der Salpetersäure zersetzt und namentlich in Aldehyd (s. S. 280) umgewandelt wird; aus $C^4H^6O^2$ und NO^5 wird $C^4H^4O^2$, $2HO$ und NO^3. — Das *knallsaure Silberoxyd* $= AgO+NC^2O$, krystallisirt in feinen, farblosen, glänzenden Nadeln, welche sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, und explodirt durch Reibung, oder in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure weit leichter und heftiger, als das *knallsaure Quecksilberoxydul* $= Hg^2O+NC^2O$, welches in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Digestion dieser Salze mit Wasser und metallischem Kupfer oder Zink erhält man das analog zusammengesetzte Kupfer- und Zinksalz, die beide leicht löslich in Wasser sind.

Fünfunddreissigstes Kapitel.

Kakodyl und seine Verbindungen.

Das *Kakodyl*, ein arsenhaltiges Radikal, und seine zahlreichen Verbindungen sind von Bunsen entdeckt und genau untersucht worden. Den Ausgangspunkt

*) Pogg. Ann. I. 87. Vgl. auch Gilb. Ann. LXXV. 393.

**) Die wichtigsten Arbeiten Bunsen's über diesen Gegenstand finden sich in den Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. 1. XLII. 14. und XLVI. 1.

dieser Untersuchung bildete eine schon längere Zeit unter dem Namen der *Cadetschen Flüssigkeit* bekannte Verbindung oder das

Kakodyloxyd, Alkarsin, $= C^4H^6AsO$. Man erhält diese Verbindung, wenn gleiche Gewichtstheile essigsaures Kali und arsenige Säure der Destillation unterworfen werden. Die Retorte muss im Sandbade langsam bis zum Rothglühen erhitzt, und die Vorlage mit Eis abgekühlt werden. Bei dieser Operation entweichen Kohlensäure und wenig brennbare Gase, etwas Arsen sublimirt sich, und in der Vorlage sammeln sich zwei Flüssigkeiten an, von welchen die schwere aus unreinem Alkarsin besteht. Zur Reinigung wird die untere Flüssigkeit von der oberen getrennt, mit Wasser geschüttelt und über trocknem Kalihydrat in einer sauerstofffreien Atmosphäre rectificirt. Es bildet eine farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche bei ungefähr 150° siedet, und bei — 23° zu weissen, seidenglänzenden Schuppen erstarrt. Das specifische Gewicht des Alkarsin-Dampfs fand Bunsen = 7,555, woraus hervorgeht, dass die Bestandtheile desselben auf 2 Vol. condensirt sind. Es besitzt einen widrigen, durchdringenden Geruch, welcher an den des Arsenwasserstoffs erinnert, reizt die Augen stark zum Thränen, und wirkt in hohem Grade giftig. — Das Alkarsin löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Äther. Die Lösungen reagiren neutral. Mit den Säuren bildet es Verbindungen, die in Wasser löslich sind, und unter welchen das *schwefelsaure Kakodyloxyd* $= C^4H^6AsO+SO^3$? in farblosen, concentrisch-strahlig gruppirten Nadeln erhalten werden kann, wenn man Alkarsin mit concentrirter Schwefelsäure digerirt und erkalten lässt. Die Krystalle sind in hohem Grade zerfliesslich, und be-

sitzen einen ausnehmend widrigen Geruch. — Die Bildung des Alkarsins lässt sich durch folgende Gleichung erklären: $2(KO+C^4H^3O^3)$ und $3AsO^3 = 2(KO+AsO^3)$, C^4H^6AsO und $4CO^2$, wenn man annimmt, dass die übrigen Produkte, welche bei der oben angeführten Darstellung auftreten, auf secundären Zersetzungen beruhen.

Setzt man Alkarsin der Luft aus, so entzündet es sich von selbst und verbrennt mit einer blassen Flamme unter Verbreitung dicker weisser Nebel. Übergiesst man das Alkarsin mit Wasser, so geht die Oxydation langsam von Statten. In beiden Fällen bildet sich

Kakodylsäure, Alkargen, $= C^4H^6AsO^3+HO$,

welche indessen, indem sie sich mit einem Theil des Kakodyloxyds zu einer zähen Flüssigkeit verbindet, diesen vor der vollständigen Oxydation schützt. Die Umwandlung des Kakodyloxyds in Kakodylsäure geht indessen ziemlich vollständig von Statten, wenn man die Temperatur der Flüssigkeit auf 60 — 70° erhöht, und mehrere Tage lang einen Luftstrom hindurchleitet, obgleich hierbei ein beträchtlicher Theil des Kakodyloxyds verflüchtigt wird. Es ist daher zweckmässiger, die Oxydation mit Hülfe von Quecksilberoxyd auszuführen, welches in Berührung mit einer hinreichenden Menge Kakodyloxyd vollständig zu metallischem Quecksilber reducirt wird. — Die Kakodylsäure krystallisirt aus ihrer Auflösung in heissem absoluten Alkohol in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen rhombischen Säulen, welche ziemlich luftbeständig, geruchlos, nicht flüchtig und von wenig hervorstechendem Geschmack sind, und sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Äther lösen. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Die kakodylsauren Alkalien trocknen zu gummiartigen Massen

ein; mit Silber- und Quecksilberoxyd bildet die Kakodylsäure krystallisirbare Salze.

Bei der Wechselwirkung zwischen Kakodyloxyd und den Wasserstoff-Verbindungen der Zünder des ersten Ranges bildet sich Wasser und eine Kakodyl-Verbindung, in welcher der Sauerstoff durch 1 At. des Zünders vertreten ist. Dahin gehört das

Kakodylchlorür = C^4H^6AsCl, ein vollkommen wasserhelles, ätherartiges Liquidum, welches bei — 45° noch nicht erstarrt, und sich nicht weit über 100° in ein farbloses Gas verwandelt, das sich von selbst an der Luft entzündet. Das Kakodylchlorür besitzt einen furchtbar durchdringenden und betäubenden Geruch, und bewirkt in grösserer Menge einen solchen Reiz auf die Schleimhaut der Nase, dass diese anschwillt und die Augen mit Blut unterlaufen. Es ist unauflöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol. Das specifische Gewicht seines Dampfes wurde = 4,56 gefunden, woraus hervorgeht, dass die Bestandtheile auf 4 Vol. verdichtet sind. — Analoge Verbindungen sind das *Kakodylbromür* und *Kakodyliodür:* ersteres kommt fast in allen Punkten mit dem Chlorür überein; letzteres bildet ein gelbliches, dünnflüssiges Liquidum von bedeutendem specifischen Gewicht und einem Siedepunkt, der weit über 100° zu liegen scheint. — Eine besondere Erwähnung verdient das

Kakodylcyanür = C^4H^6AsCy, welches über 33° ein ätherartiges, farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum bildet; unter 33° aber zu einem Haufwerk grosser, demantglänzender Krystalle erstarrt. Es siedet bei ungefähr 140°, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft mit einer röthlich blauen Flamme, und löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Das Kakodylcyanür scheint die gif-

tigste von allen Verbindungen des Kakodyls zu sein. Setzt man sich der Atmosphäre eines Zimmers aus, in welchem nur einige Gran dieses Körpers bei gewöhnlicher Temperatur verdampft sind, so tritt plötzlich Einschlafen der Extremitäten, Schwindel und Betäubung ein, die sich bis zur völligen Bewusstlosigkeit steigern kann. Diese Zufälle sind indessen nur von kurzer Dauer und ohne Nachwirkung, wenn man sich zeitig genug dem Einfluss der Substanz entzieht.

Wenn man Chlorwasserstoffgas über trockne Kakodylsäure leitet, so tritt eine heftige Reaction ein: die Masse erhitzt sich bedeutend, und verwandelt sich in eine Flüssigkeit, aus der beim Erkalten grosse, glänzende Krystallblättchen anschiessen. Letztere bestehen aus einer Verbindung von Kakodylsäure mit einem analog zusammengesetzten Chlorid, oder aus $C^4H^6AsO^3+C^4H^6AsCl^3+6HO$, während die Flüssigkeit aus *Kakodylhyperchlorid* $=C^4H^6AsCl^3+Aq$ zu bestehen scheint, da dieselbe durch Zink oder ein anderes schweres basenbildendes Metall des ersten Ranges zu Kakodylchlorür reducirt wird.

Bei der Destillation einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum geht, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, mit den Wasserdämpfen

Kakodylsulphür $=C^4H^6AsS$ über, während Chlorbaryum in der Retorte zurückbleibt. Diese Verbindung bildet ein wasserhelles, ätherartiges Liquidum, welches einen höchst widrigen, durchdringenden Geruch besitzt, erst bei einer Temperatur siedet, die weit über dem Siedepunkt des Wassers liegt, und sich leicht an der Luft entzünden lässt. Es löst sich nicht in Wasser, aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Äther. Digerirt man diese Verbindung

+ mit Kakodylchlorür.

mit Schwefel, so erhält man eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Aggregat weisser Krystallschuppen gesteht. Letztere bestehen aus

Kakodylsulphid = $C^4H^6AsS^2$, welche Formel indessen mit dem Ausdruck $C^4H^6AsS+C^4H^6AsS^3$ zu vertauschen ist, weil andere basische Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelblei = PbS, Schwefelkupfer = Cu^2S u. s. w., an die Stelle des ersten Gliedes treten können, so dass diese Verbindungen als Schwefelsalze zu betrachten sind. — Dem Kakodylsulphür analog zusammengesetzte Verbindungen sind das *Kakodylselenür* und das *Tellurkakodyl*. —

Schliesslich ist als eine besonders bemerkenswerthe Thatsache zu erwähnen, dass sich das allen vorstehenden Verbindungen zum Grunde liegende Radikal, das *Kakodyl* = C^4H^6As, aus mehreren seiner Verbindungen durch Metalle abscheiden lässt. Am leichtesten gelingt diese Abscheidung unter Anwendung von Zink, Eisen oder Zinn. Bringt man z. B. Zink in dünnen Blättchen mit wasserfreiem Kakodylchlorür in Berührung, so findet bei 90 — 100° eine vollständige Auflösung desselben Statt, ohne dass dabei die geringste Gasentwicklung eintritt. Bei einer zureichenden Menge von Zink gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer feuchten Salzmasse, aus der durch Wasser das Chlorzink unter Zurücklassung des flüssigen Kakodyls ausgezogen werden kann. —

Das *Kakodyl* bildet ein wasserhelles, dünnflüssiges, das Licht stark brechendes Liquidum, welches ähnlich, wie das Kakodyloxyd riecht, und dasselbe noch an Selbstentzündlichkeit übertrifft. Es siedet bei ungefähr 170°; bei — 6° krystallisirt es in grossen quadratischen Prismen. Das specifische Gewicht des Kakodyldampfs wurde = 7,101 gefunden, wonach

die Bestandtheile des Kakodyls auf 2 Vol. verdichtet sind. Diese Thatsache ist insofern von besonderem Interesse, als daraus hervorgeht, dass bei der Verbindung des Kakodyls (= Kd) mit Sauerstoff und den Zündern des ersten und zweiten Ranges dieselben Verdichtungen eintreten, welche die Verbindungen des Wasserstoffs mit den genannten Elementen zeigen, denn

2 Vol. Kd + 1 Vol. O = 2 Vol. KdO
2 „ „ + 2 „ Cl = 4 „ KdCl
2 „ „ + ½ „ S = 2 „ KdS

Endlich ist zu erwähnen, dass sich die ganze Reihe der Kakodyl-Verbindungen wiederum auf direktem und indirektem Wege mit Hülfe des abgeschiedenen Radikals wiederherstellen lässt. Bei langsamem Luftzutritt verwandelt sich das Kakodyl in Kakodyloxyd und Kakodylsäure, je nachdem das Radikal oder der Sauerstoff im Überschuss zugegen ist. Schwefel, in geringer Menge mit dem Radikal behandelt, löst sich darin auf, und liefert eine wasserhelle Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Kakodylsulphürs besitzt. Chlorwasser, mit dem Radikal in Berührung gebracht, verliert augenblicklich seine gelbe Farbe und seine entfärbenden Eigenschaften, indem sich Kakodylchlorür bildet. —

Nach dem Vorstehenden rechtfertigt das Kakodyl in jeder Beziehung den Namen eines *organischen Radikals*.

Thierchemie.

Abschnitt I.

Unmittelbare Produkte des thierischen Organismus.

Erste Gruppe.

Proteinkörper.

Es ist bereits in der Pflanzenchemie (S. 48) angeführt worden, dass die Proteinkörper in beiden Reichen der organischen Natur auftreten. Während aber die Proteinkörper des Pflanzenreichs, ungeachtet ihrer allgemeinen Verbreitung, überall hinter den übrigen allgemeiner verbreiteten Pflanzenbestandtheilen, und zwar namentlich hinter den Kohlenhydraten, der relativen Menge nach sehr zurückstehen, macht diese Gruppe von Verbindungen die vorwaltenden Bestandtheile der Thierkörper aus. — Die thierischen Proteinkörper bieten in ihren allgemeinen Eigenschaften nichts Abweichendes dar, so dass in dieser Beziehung auf das in der Pflanzenchemie Beigebrachte verwiesen werden kann.

Erstes Kapitel.

Eiweiss.

Das *Eiweiss* oder *Albumin* findet sich in allen Flüssigkeiten, die zur Ernährung des thierischen Organismus beitragen, also im Blutwasser, Chylus, in der Lymphe, den serösen Flüssigkeiten u. s. w.; dagegen nur auf abnorme Weise im Harn; am reinsten aber in den Eiern der Vögel.

Aus den letzteren erhält man es am leichtesten und zugleich ziemlich rein, wenn man das Weisse der Eier, um es von eingemengten häutigen Zellen zu befreien, mit Wasser zerreibt, den Faserstoff sich absetzen lässt, und darauf filtrirt.

Die abfiltrirte neutrale Flüssigkeit liefert nach dem Eintrocknen in gelinder Wärme eine blassgelbe, spröde, durchscheinende Masse von muschligem Bruch. Das Eiweiss ist geruchlos und verdankt seinen schwach salzigen Geschmack nur eingemengten Salzen, denn es enthält ausser phosphorsaurem Kalk und einigen Sulphaten gegen 2,4 p. C. Chlornatrium. Die Salze lassen sich zum Theil dadurch entfernen, dass man das Eiweiss durch Kochen zum Gerinnen bringt, und darauf mit Wasser und Weingeist auswäscht. Erhitzt man nämlich eine wässrige Lösung von Eiweiss über 61°, so gerinnt es und hat dann seine Löslichkeit im Wasser fast ganz eingebüsst. Das Gerinnen tritt bei einer um so niedrigeren Temperatur ein, je concentrirter die Eiweiss-Lösung ist; bei starker Verdünnung wird erst bei 90° und darüber eine Trübung bemerklich. Bemerkenswerth ist indessen, dass das getrocknete Eiweiss bis zu einer Temperatur von 180° erhitzt werden kann, ohne dadurch unlöslich zu werden. Da das Eiweiss beim Gerinnen keine Veränderung hinsichtlich der relativen Menge seiner Bestand-

theile erleidet, so müssen die abweichenden Eigenschaften des geronnenen Eiweisses auf einer Umlagerung oder grösseren Annäherung seiner Elemente beruhen, welche Veränderung nur dann eintreten kann, wenn die Atome die nöthige Beweglichkeit besitzen, also nur beim gelösten Eiweiss.

Letzteres gerinnt ebenfalls auf Zusatz von Alkohol, Äther und den meisten Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure und Phosphorsäure, wenn letztere nicht durch vorhergegangenes Glühen in Meta- oder Paraphosphorsäure umgewandelt worden ist. Die gewöhnliche Phosphorsäure und die Essigsäure verhindern sogar durch ihre Gegenwart das Coaguliren des Eiweisses in der Wärme. — Das geronnene Eiweiss wird von concentrirter Salzsäure in der Wärme mit violetter Farbe gelöst, durch Verdünnen mit Wasser aber ungefärbt in Verbindung mit Salzsäure niedergeschlagen.

Die ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen das coagulirte Eiweiss bei der gewöhnlichen oder wenig erhöhten Temperatur ohne Zersetzung auf; in der Wärme zerstören sie es unter Entwicklung von Ammoniak. — Das Eiweiss fällt eine grosse Zahl von Metallsalzen, indem es sich theils mit den Basen derselben zu s. g. *Albuminaten,* in denen es die Rolle der Säure übernimmt, theils mit der Säure des Salzes verbindet. Besonders empfindlich ist in dieser Beziehung das Quecksilberchlorid, welches unter der disponirenden Verwandtschaft des Eiweisses das Wasser zersetzt, sein Chlor an den Wasserstoff des letzteren abtritt, und dagegen nach Aufnahme des Sauerstoffs als Quecksilberoxyd mit dem Eiweiss in Verbindung tritt. Quecksilberchlorid dient daher als Reagens auf Eiweiss, so wie dieses als Gegengift gegen das erstere. Das Eiweiss wird auch durch Gerb-

säure, und aus seiner essigsauren Lösung durch Kaliumeisencyanür weiss, durch Kaliumeisencyanid grün gefällt.

Ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen thierischer Materien enthält das Eiweiss noch Schwefel und Phosphor, und zwar nach Verschiedenheit seines Ursprungs in abweichenden Verhältnissen. Es ist nämlich nach Mulder's Analysen:

Eiweiss aus Eiern = $10N^5C^{40}H^{31}O^{12}+PS$

Eiweiss des Serums = $10N^5C^{40}H^{31}O^{12}+PS^2$ *).

Dass Phosphor und Schwefel nicht im oxydirten Zustand im Eiweiss enthalten sind, geht daraus hervor, dass einerseits Eiweiss beim Erhitzen mit Kalilauge eine Lösung giebt, aus welcher auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff entweicht, und dass andererseits coagulirtes Eiweiss, welches zur Entfernung aller phosphorsauren Salze mit Salzsäure ausgezogen ist, beim Kochen mit Salpetersäure eine Flüssigkeit liefert, in welcher Phosphorsäure nachgewiesen werden kann. — In Folge des Schwefelgehalts schwärzt sich Silber in Berührung mit Eiweiss, indem sich Schwefelsilber bildet.

Es wurde bereits oben angeführt, dass das geronnene Eiweiss hinsichtlich der relativen Menge seiner Elemente mit dem nicht geronnenen übereinstimmt. Dagegen ist das erstere eine polymerische Modifikation des letzteren. Beide Arten bilden nämlich Verbindungen mit dem Silberoxyd, von welchen die des coagulirten Eiweisses durch die Formel $AgO+2Alb$ darzustellen ist, wenn die andere durch die Formel $AgO+Alb$ ausgedrückt wird.

*) Weiter unten beim *Protein* wird gezeigt werden, dass diese Formeln einer Berichtigung bedürfen.

Zweites Kapitel.

Faserstoff.

Der *Faserstoff* oder das *Fibrin* bildet den Hauptbestandtheil der Muskeln, findet sich aber in aufgelöster Form ebenfalls in mehreren thierischen Flüssigkeiten, als im Blut, in der Lymphe und im Chylus. Diese Auflösung wird durch die Lebensthätigkeit des Organismus bedingt, denn ausserhalb desselben scheidet sich der Faserstoff sehr schnell durch freiwilliges Gerinnen aus.

Man erhält den Faserstoff am leichtesten aus dem frisch gelassenen Blut, indem man dasselbe so lange mit einem Stabe umrührt, bis sich der Faserstoff durch freiwilliges Gerinnen in Verbindung mit etwas Blutroth (einem Gemenge von *Hämatin* und *Globulin*) und Fett) an den Stab abgesetzt hat. Durch Waschen mit Wasser, so lange dieses vom Blutroth gefärbt wird, und Digestion mit Alkohol oder Äther, um das Fett zu entfernen, erhält man den Faserstoff rein.

Im feuchten Zustand ist der Faserstoff schmutzig weiss, elastisch und lässt sich in Fäden ziehen; in gelinder Wärme getrocknet hart, spröde und meistens gelblich. Der Faserstoff besitzt weder Geruch noch Geschmack.

In Wasser, Weingeist und Äther ist der Faserstoff unlöslich. Mit Essigsäure übergossen verwandelt er sich allmälig in eine gallertartige Masse, die in Wasser löslich ist. Diese Löslichkeit in Essigsäure zeigt der Faserstoff jedoch nur dann, wenn er nicht zuvor mit Wasser gekocht wurde. Ähnlich wie die Essigsäure verhält sich auch die gewöhnliche, ungeglühte Phosphorsäure. Die Meta- und Paraphosphorsäure dagegen so wie die Salzsäure bilden mit

dem trocknen Faserstoff anfangs eine Gallerte, später eine dunkelblaue Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser eine Verbindung des Faserstoffs mit der Säure in Form eines weissen Niederschlags fallen lässt. Die überstehende Flüssigkeit bleibt blau gefärbt, scheint also eine durch die Einwirkung der concentrirten Säure gebildete Substanz zu enthalten. Beim Sättigen mit Ammoniak verschwindet die blaue Farbe ohne Entstehung eines Niederschlags; überschüssiges Alkali ändert sie in gelb um.

Die Auflösung des Faserstoffs in Essigsäure giebt mit Kaliumeisencyanür einen weissen Niederschlag, der nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in ätzenden Alkalien löslich ist; Kaliumeisencyanid fällt die essigsaure Lösung des Faserstoffs citrongelb.

Die verdünnten Alkalien bilden ebenfalls mit dem Faserstoff eine Gallerte, die sich in der Wärme zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit auflöst.

Die grosse Übereinstimmung zwischen Eiweiss und Faserstoff spricht sich noch entschiedener in der Zusammensetzung aus, die nach Mulder mit der des Eiweisses der Eier übereinkommt, und daher durch die Formel $10N^5C^{40}H^{31}O^{12}+SP$ ausgedrückt wird. Faserstoff und Eiweiss sind demnach zwei isomerische Körper, deren Hauptverschiedenheit auf der leichten Gerinnbarkeit des ersten beruht. Im geronnenen Zustand giebt es fast kein Unterscheidungsmerkmal für beide Substanzen; denn obgleich sich der geronnene Faserstoff in concentrirter Salzsäure mit *blauer*, das geronnene Eiweiss mit *röthlich violetter* Farbe auflöst, so ist diese Reaction zu einer scharfen Diagnose beider doch wenig geeignet. Auch dürfte auf den Umstand, dass nur der coagulirte Faserstoff das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt, nicht viel Gewicht zu legen sein; jedenfalls ist diese Reaction wegen der um-

ständlichen Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds und seiner geringen Haltbarkeit sehr unpraktisch.

Anhang zum Faserstoff. — Eine Abart des Faserstoffs ist das *Fibroin,* welches bei den niederen Ordnungen des Thierreichs die Stelle des Fibrins zu vertreten scheint. Mulder hat das Seidenfibrin genau untersucht. Es unterscheidet sich nicht allein durch eine eigenthümliche Zusammensetzung, die der Formel $N^6C^{39}H^{32}O^{16}$ entspricht, sondern auch durch sein chemisches Verhalten vom gewöhnlichen Faserstoff. Auch ohne vorher mit Wasser gekocht zu sein, ist das Fibroin in Essigsäure unauflöslich; in concentrirter Salzsäure löst es sich leicht, und zwar bei der gewöhnlichen Temperatur farblos, bei Erwärmung mit brauner Farbenveränderung. Kalilauge löst es in der Wärme auf, lässt es aber bei einer gewissen Verdünnung wieder in Flocken fallen. Bemerkenswerth ist, dass verdünnte Schwefelsäure es aus der alkalischen Lösung in zarten *Fäserchen* fällt. Concentrirte Schwefelsäure fällt das Fibroin ebenfalls, löst es aber bei weiterem Zusatz wieder auf. Unmittelbar in concentrirter Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur aufgelöst, bildet es eine hellbraune Flüssigkeit, welche erhitzt zuerst schön roth, dann braun und endlich schwarz wird, indem sich schweflichte Säure entwickelt.

Drittes Kapitel.

Käsestoff.

Der *Käsestoff* oder das *Casein* macht einen Hauptbestandtheil der Milch aus. Ausserdem soll der Käsestoff im Kindswasser und in mehreren anderen Flüs-

sigkeiten vorkommen; allein diese Angaben rühren aus einer Zeit her, wo man die Eigenschaften des Käsestoffs nicht genau kannte, und verdienen daher wenig Vertrauen.

Dumas und Cahours *) geben zur Darstellung des Käsestoffs folgende Vorschrift. Abgerahmte und fast bis zum Kochen erhitzte Milch wird mit einer geringen Menge Essigsäure gefällt, der Niederschlag nach der Reihe mit Wasser, Weingeist und Äther gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Käsestoff wird nochmals mit Äther ausgezogen.

Getrocknet bildet der Käsestoff eine feste, gelbe, hornartige Masse, die weder Geruch noch Geschmack besitzt.

Aus der Darstellung geht hervor, dass der Käsestoff sowohl in Wasser, als auch in Weingeist und Äther unauflöslich ist **). Sein Gelöstsein in der Milch wird durch seinen Gehalt an Natron bedingt. Seine wässrige Lösung wird daher durch alle Säuren, selbst durch Essigsäure, so wie durch gewöhnliche Phosphorsäure, besonders unter Beihülfe der Wärme, gefällt. In einem gewissen Verhältniss bildet indessen der Käsestoff mit den Säuren, namentlich mit Essigsäure, lösliche Verbindungen, die durch Kaliumeisencyanür weiss gefällt werden. Verdünnte Alkalien nehmen den Käsestoff unverändert auf, concentrirte zersetzen ihn, besonders in der Wärme, unter Entwicklung von Ammoniak.

Concentrirte Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure lösen ihn auf, letztere, ähnlich, wie das Eiweiss, mit blauer Farbe, die aber auf Zusatz von Kali verschwindet, wobei sich der Käsestoff grauweiss niederschlägt.

---

*) Journ. f. pract. Chem XXVIII. 422.

**) Vgl Rochleder: Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. 253.

Die scheinbare Gerinnung, welche der Käsestoff in der Milch beim Sauerwerden derselben, und schneller noch in Berührung mit Kälber-Lab erleidet, beruht darauf, dass der Milchzucker der Milch unter dem Einfluss des als Ferment wirkenden Käsestoffs oder Lab's sich in Milchsäure (vgl. S. 224) verwandelt, wodurch das die Lösung des Käsestoffs vermittelnde Natron neutralisirt, und mithin der Käsestoff abgeschieden wird.

In der Zusammensetzung unterscheidet sich der Käsestoff von den beiden vorhergehenden Stoffen dieser Gruppe durch einen Mangel an Phosphor; im Übrigen kommt er mit denselben überein, indem er der Formel $10N^5C^{40}H^{31}O^{12}+S$ entspricht.

Der Käsestoff macht in Verbindung mit Fett und anderen Stoffen den gewöhnlichen *Käse* aus, dem durch Äther das Fett entzogen werden kann. Die Veränderungen, welche Käse beim längeren Aufbewahren erleidet, sind zum Theil noch unbekannt; doch bildet sich neben anderen Produkten auch das weiter unten zu erwähnende *Leucin*.

Anhang zur ersten Gruppe. — Zu den Proteinkörpern gehört noch eine weniger genau gekannte Substanz, welche den wesentlichen Bestandtheil der Krystalllinse des Auges ausmacht, und gemeinschaftlich mit dem später zu erwähnenden Hämatin in den Blutkügelchen enthalten ist. — Der eigenthümliche Stoff der Krystalllinse ist dem Eiweiss ähnlich, unterscheidet sich aber sowohl von diesem, als auch von den übrigen eiweissartigen Substanzen dadurch, dass seine concentrirte Auflösung beim Erhitzen nicht gallertartig gesteht, sondern einen körnigen Niederschlag bildet. Dasselbe tritt ein auf Zusatz von Alkohol und den meisten Säuren. Die essigsaure Auf-

lösung wird durch Kaliumeisencyanür gefällt. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $15N^5C^{40}H^{31}O^{12}+S$, stimmt also in der relativen Menge der vier ersten Bestandtheile mit den übrigen eiweissartigen Körpern überein. — Derselbe Körper scheint in den Blutkügelchen enthalten zu sein, und ist daher von Berzelius *Globulin* genannt worden. Das *Globulin* der Blutkügelchen ist noch nicht in isolirter Form bekannt. Seine Verbindung mit Hämatin, welche früher *Blutroth* genannt wurde, erhält man aus dem vom Faserstoff befreiten Blut, wenn man dasselbe mit seinem sechsfachen Volumen einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron versetzt, wodurch es möglich wird, das Blutroth vom Serum durch das Filtrum zu scheiden. Das abfiltrirte Blutroth wird wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgezogen, der das Hämatin aufnimmt, das Globulin aber in Verbindung mit Schwefelsäure zurücklässt. In dieser Verbindung bildet das Globulin eine farblose oder grauliche Masse, deren Zusammensetzung der Formel $4N^5C^{40}H^{31}O^{12}+SO^3$ entspricht.

Wenn Eiweiss oder ein anderer Proteinkörper in verdünnter Kalilauge gelöst, bis auf 50° erwärmt und durch Essigsäure gefällt wird, so erhält man das, allen Gliedern dieser Gruppe zum Grunde liegende *Protein* $= N^2C^{16}H^{12}O^5$ *), welches sich der Zusammensetzung nach nur durch Abwesenheit von Schwe-

*) Um die Richtigkeit dieser Formel nachzuweisen, diene folgende Zusammenstellung. Dieser Formel nach müsste das Protein in 100 Theilen enthalten:
15,91 N; 54,54 C; 6,82 H und 22,73 O. Scherer fand
15,87 „; 54,41 „; 7,05 „ und 22,67 „. Dumas fand
15,92 „; 54,38 „; 7,14 „ und 22,56 „. Vgl. Scherer: Ann. der Chem u. Pharm. XL. 43. Dumas und Cahours: Journ. f. pract. Chem. XXVIII. 430.

fel und Phosphor vom Eiweiss, Faserstoff u. s. w. unterscheidet. Das frisch gefällte Protein bildet eine grauliche, durchscheinende Gallerte, die nach dem Trocknen gelblich und spröde ist. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in verdünnten Säuren, und wird aus diesen durch Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid gefällt. — Das Protein geht mit Sauerstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung $N^2C^{16}H^{12}O^6$ ein, welche sich im Blut, und zwar besonders im entzündeten, findet, aber auch auf künstlichem Wege erzeugt werden kann. Unter den Zersetzungsprodukten der Thierkörper wird von diesem *Proteinoxyd* weiter die Rede sein.

Zweite Gruppe.

Leimgebende Substanzen.

Es gehören hierher diejenigen thierischen Gewebe, welche, wie die Lederhaut, das Zellgewebe, die innere Haut der Arterien, die Knorpel und Sehnen, beim Kochen mit Wasser *Leim* geben, und deren saure Lösung durch Cyaneisenkalium nicht gefällt wird. Da das Kochen in der Regel lange fortgesetzt werden muss, ehe das thierische Gewebe zu Leim aufgelöst wird, so kann es zweifelhaft erscheinen, ob der erhaltene Leim als ein Edukt, oder vielmehr als ein Produkt zu betrachten sei. Die Untersuchungen von Scherer *) haben indessen dargethan, dass die Stoffe, welche sich beim Kochen zu Leim auflösen, dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, wie der Leim selbst, so dass die Leimbildung auf

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 46.

einer blossen isomerischen Modificirung jener Substanzen zu beruhen scheint. Jedenfalls beschränkt sich das chemische Interesse an den oben genannten Geweben fast ausschliesslich auf den, in Leim umgewandelten Zustand derselben. Es gehören hierher der gewöhnliche Leim oder das *Glutin*, und die von J. Müller entdeckte Abart, das *Chondrin*.

Viertes Kapitel.

Leim.

Der gewöhnliche *Leim* oder die *Gallerte*, *Glutin*, wird aus der Lederhaut, dem Zellgewebe, den Sehnen, Bändern und Knochen durch Auskochen mit Wasser erhalten. Das Kochen muss in der Regel längere Zeit, jedoch weniger lange als bei der Bereitung des Chondrins, fortgesetzt werden *). Der so bereitete Leim ist mehr oder weniger gelblich gefärbt; farblos erhält man ihn leicht durch Auskochen der Hausenblase (der inneren Haut der Schwimmblase von *Accipenser Huso* und *A. Sturio*), Filtriren und Austrocknen.

*) Aus den Untersuchungen v. Bibra's (Ann. der Chem. u. Pharm. L. 151.) geht indessen hervor, „dass bei manchen fossilen Knochen die Leimbildung bereits begonnen hat, oder dass sich die organische Substanz derselben so verändert hat, dass die Leimbildung bei Behandlung mit kochendem Wasser schon in einigen Minuten vollendet ist, wozu bei frischen Knochen eine unverhältnissmässig längere Zeit gehört." Die Knorpel, welche v. Bibra aus verschiedenen fossilen und anderen Knochen von hohem Alter darstellte, indem diese Knochen zuerst durch Äther von Fett, und darauf durch verdünnte Salzsäure von Kalksalzen u. s. w. befreit wurden, hatten die Zusammensetzung der gewöhnlichen Knorpel, und der aus denselben bereitete Leim zeigte in seinem Verhalten gegen Reagentien keine Abweichungen.

Die heisse wässrige Auflösung des Leims gesteht beim Erkalten zu der bekannten Gallerte, wenn sie auch nur 1 p. C. Leim enthält. Eingetrocknet ist der reine Leim farblos, durchsichtig, ohne Geruch und Geschmack, hart und von grosser Cohäsion. Er reagirt weder sauer noch alkalisch.

In kaltem Wasser ist der Leim nur wenig löslich, jedoch quillt er mit demselben zu einer weichen Masse auf; heisses Wasser löst ihn dagegen leicht und in grosser Menge. Die Eigenschaft des Leims, beim Erkalten zu gestehen, nimmt ab, wenn das Kochen oftmals wiederholt oder lange fortgesetzt wird, auch selbst dann, wenn dies in verschlossenen Gefässen geschieht, so dass bei dieser Veränderung des Leims weder Gase entwickelt oder absorbirt, noch Niederschläge gebildet werden. Die nicht mehr gelatinirende Auflösung hat auch ihre Fähigkeit zu leimen verloren. Nach v. Goudoever besteht die Veränderung, die der Leim beim längeren Kochen erleidet, auf einer Hydratbildung. Der Leim löst sich ebenfalls nur in geringer Menge in Weingeist, sowohl in heissem, wie in kaltem; der Leim der Hausenblase indessen etwas mehr, als der aus den übrigen Geweben. In Äther, fetten und flüchtigen Oelen ist er ganz unlöslich.

Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure zerstört den Leim; concentrirte Essigsäure löst den in Wasser aufgeweichten Leim zu einer nicht gelatinirenden Flüssigkeit, welche beim Trocknen leimt.

Leimauflösung wird durch Weingeist, Chlor und Quecksilberchlorid weiss, und durch neutrales Platinchlorid gelb gefällt; Salzsäure, Essigsäure, essigsaures Bleioxyd und Alaun erzeugen keine Niederschläge. Ein empfindliches Reagens auf den Leim ist die Gerbsäure, indem selbst bei 5000facher Ver-

dünnung durch Galläpfelaufguss ein Niederschlag entsteht. Die Verbindung des Leims mit der Gerbsäure ist in der Kälte spröde und pulverisirbar, in der Wärme biegsam und zähe, in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in den Alkalien.

Mulder's Analysen des Leims der Hausenblase, des Hirschhorns und der Seide stimmen sehr nahe mit einander überein, und führen zu der Formel $N^2C^{13}H^{10}O^5$. Scherer stellt dagegen die Formel $N^{15}C^{96}H^{82}O^{36}$ auf.

Mulder hat ebenfalls eine durch zweitägiges Kochen veränderte Seidengallerte untersucht, und für dieselbe eine etwas abweichende Zusammensetzung gefunden. Die durch Kochen veränderte Seidengallerte giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weissen Niederschlag, in welchem sich die Sauerstoffmengen von Bleioxyd und Gallerte zu einander verhalten, wie 2 : 11. Nach älteren Versuchen von Berzelius verbindet sich der Leim mit der Gerbsäure in drei verschiedenen Verhältnissen, indem auf 100 Theile Leim resp. 60, 90 und 120 Theile Gerbsäure kommen. Der Leim scheint also hier die Rolle einer Basis zu spielen, während er sich gegen das Bleioxyd wie eine Säure verhält.

Fünftes Kapitel.

Chondrin.

Das *Chondrin* oder den *Knorpelleim* erhält man nach J. Müller *) durch 12—18stündiges Kochen aus den permanenten Knorpeln mit Ausnahme der Faserknorpel.

*) Pogg. Ann. XXXVIII. 295.

Dieser Knorpelleim gesteht beim Erkalten seiner eingedampften Lösung eben so gut, wie der gewöhnliche Leim. Er stimmt ferner mit diesem überein durch sein Aufquellen in kaltem Wasser, und durch seine Reactionen gegen Weingeist, Chlor, Quecksilberchlorid und Galläpfelaufguss. Dagegen unterscheidet er sich durch sein Verhalten gegen Essigsäure, essigsaures Bleioxyd und Alaun, welche den Knorpelleim fällen, während sie den gewöhnlichen Leim nicht im geringsten trüben. Am stärksten ist der Niederschlag mit Alaun, welcher aus grossen weissen Flocken besteht, die leicht zusammenballen, und sich in einem grossen Überschuss des Reagens wieder auflösen. Der durch Essigsäure bewirkte Niederschlag ist feiner vertheilt, und macht die Auflösung stark weiss getrübt; er ist in überschüssiger Essigsäure unauflöslich. Auch das schwefelsaure Eisenoxyd erzeugt augenblicklich in der Chondrinauflösung einen starken Niederschlag, der im Überschuss des Reagens unauflöslich ist, dagegen beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder verschwindet; während sich in der gewöhnlichen Leimauflösung auf Zusatz desselben Reagens erst nach einiger Zeit ein Niederschlag absetzt, welcher sich ebenfalls in der Wärme wieder auflöst.

Dass der Knorpelleim nicht etwa als eine zweite Materie neben gewöhnlichem Leim in dem Extracte der permanenten Knorpel enthalten sei, vielmehr selbst den gelatinirenden Stoff ausmacht, geht daraus hervor, dass sich das Chondrin aus seiner Auflösung durch tropfenweise hinzugesetzten Alaun ganz ausfällen lässt, worauf das abgedampfte Filtrat nicht mehr gelatinirt, und überhaupt nur noch ein Minimum von thierischer Materie enthält.

Von dem ebenfalls durch Essigsäure fällbaren Käsestoff unterscheidet sich das Chondrin nicht allein durch das Gelatiniren, sondern auch durch sein Verhalten zur Salzsäure, welche den Käsestoff ebenfalls fällt, dagegen das Chondrin aufgelöst lässt, oder doch nur dann niederschlägt, wenn sie in höchst geringer Menge hinzugesetzt wird. Auch wird die salzsaure Lösung des Chondrins nicht durch Cyaneisenkalium gefällt.

Die Niederschläge, welche das Chondrin mit Alaun und Essigsäure erzeugt, werden auf Zusatz von vielem essigsaurem Kali oder Kochsalz wieder aufgelöst. Man könnte daher auf die Vermuthung gerathen, dass das Chondrin in Verbindung mit einem Salz Leim gebe, zumal da Ätzkali eine concentrirte Leimauflösung stark trübt, und der Niederschlag nach Berzelius viel phosphorsauren Kalk enthält. Die von Salzen befreite Leimauflösung müsste sich unter dieser Voraussetzung wie Chondrin verhalten. Obgleich nun Müller gefunden hat, dass ein von beigemengten Salzen befreiter Tischlerleim in seinen Reactionen dem Chondrin nahe kommt, so verliert doch die daraus abgeleitete Folgerung, dass der gewöhnliche Leim durch Verbindung einer gewissen Menge von phosphorsaurem Kalk mit Chondrin entstehe, dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, dass die Lösung der Hausenblase eben so wenig, wie die des Chondrins durch Ätzkali gefällt wird, und dennoch sind beide Materien eben so verschieden in ihren Reactionen, wie Tischlerleim und Chondrin.

Endlich wird die Eigenthümlichkeit des Chondrins auch durch die zuerst von Mulder angestellte Elementaranalyse gerechtfertigt, zufolge deren die Zusammensetzung des Chondrins der Formel $N^4C^{32}H^{26}O^{14}$ entspricht, die von der Formel des gewöhnlichen Leims

sehr abweicht. Auch scheint das Chondrin Schwefel in organischer Mischung zu enthalten, und zwar 1 At. Schwefel auf 10 At. Chondrin. Scherer leitet aus seinen Analysen die Formel $N^6C^{48}H^{40}O^{20}$ ab.

Anhang zum Chondrin. — Durch anhaltendes Kochen des elastischen Gewebes erhält man nach Müller eine leimartige Substanz, die sich mehr dem Knorpelleim, als dem gewöhnlichen nähert. Diese Leimart kommt darin mit dem Chondrin überein, dass sie durch essigsaures Blei, Essigsäure und Alaun getrübt wird. Zum Unterschiede vom Chondrin ist indessen der von dem letzten Reagens erzeugte Niederschlag im Überschuss desselben nicht löslich. Auch wird der Leim des elastischen Gewebes von schwefelsaurem Eisenoxyd kaum gelöst.

Dritte Gruppe.

Fettarten.

Ausser den Fettarten, welche gemeinschaftlich in beiden Reichen der organischen Natur vorkommen, (wohin besonders das am reichlichsten im Zellgewebe abgelagerte Gemenge von *Stearin*, *Margarin* und *Olein*, die bereits in der Pflanzenchemie abgehandelt sind, gehört,) hat das Thierreich mehrere eigenthümliche Fette von theils neutraler, theils saurer Beschaffenheit aufzuweisen. Diese eigenthümlichen Fettarten, welche in den folgenden Kapiteln näher betrachtet werden sollen, lassen sich unter zwei Gesichtspunkte bringen, je nachdem sie entweder in ihrem allgemeinen Verhalten und in dem Typus ihrer Zusammensetzung mit den vegetabilischen Fetten übereinkommen, oder in den genannten Beziehungen Ab-

weichungen darbieten. Zu den ersteren gehören die eigenthümlichen Fettarten der Butter, welche grösstentheils bei der Verseifung flüchtige Fettsäuren liefern, deren Zusammensetzung sich den früher abgehandelten Fettsäuren genau anreiht, und die daher in der S. 95 aufgestellten Tabelle mit aufgeführt sind. Zu den anderen gehören das unverseifbare Cholesterin, so wie einige Fettsäuren, welche im Gehirn vorkommen, und durch einen Gehalt an Stickstoff und Phosphor ausgezeichnet sind.

Sechstes Kapitel.

Eigenthümliche Fette der Butter.

Bei der Verseifung der Butter treten neben Glycerin mehrere Fettsäuren auf, welche zum Theil so flüchtig sind, dass sie sich nach Art der ätherischen Oele mit den Wasserdämpfen verflüchtigen lassen, wenn man die durch eine verdünnte Säure zersetzte Seife der Destillation unterwirft. Die Säuren, welche man auf diesem Wege erhält, sind gewöhnlich: *Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure* und *Caprinsäure.* Anstatt der beiden ersten Säuren liefert die Butter unter gewissen Umständen *Vaccinsäure.* Um diese Säuren von einander zu scheiden, bedient man sich nach Lerch *) folgenden Verfahrens.

Die milchige Flüssigkeit, welche man bei der Destillation der mit verdünnter Schwefelsäure zersetzten Kaliseife der Butter erhält, wird mit Barytwasser gesättigt und darauf zur Trockne gebracht. Die erhaltene Barytsalzmasse besteht aus einem leicht- und einem schwer löslichen Theil. Den leicht löslichen

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLIX. 212.

Theil erhält man, wenn die Barytsalzmasse mit ihrem 5—6fachen Gewicht Wasser ausgekocht wird, wobei der schwer lösliche Theil zurückbleibt. Bringt man die Auflösung zur Krystallisation, und schiessen zuerst Krystalle vom Ansehen des benzoesauren Kalks, welche nicht verwittern, d. i. capronsaurer Baryt, an, so findet sich in der Mutterlauge buttersaurer Baryt; bilden sich dagegen nussgrosse Drusen kleiner Krystalle, welche rasch verwittern, so ist dies vaccinsaurer Baryt, und es findet sich alsdann weder Buttersäure, noch Capronsäure vor. Die schwer lösliche Barytsalzmasse, welche ebenfalls ein Gemenge von zwei Salzen ist, wird in so viel kochendheissem Wasser gelöst, als zur vollständigen Auflösung nöthig ist, und heiss filtrirt. Während des Abkühlens füllt sich die Flüssigkeit mit feinen, fettglänzenden Schuppen von caprinsaurem Baryt, von welchem die abgegossene Lauge beim weiteren Abdampfen eine neue Menge liefert. Aus der Mutterlauge erhält man endlich, am besten beim freiwilligen Verdunsten in der Sonne, den caprylsauren Baryt in Form mohngrosser Körner und Wärzchen von kalkartigem Ansehen.

Die genannten Barytsalze sind sämmtlich wasserfrei und luftbeständig, mit Ausnahme des vaccinsauren Baryts, welcher leicht verwittert. Die Säuren lassen sich aus diesen Salzen durch Salzsäure abscheiden, und durch Rectifikation über Chlorcalcium entwässern.

Buttersäure, Ac. butyricum = $C^8H^7O^3$+HO nach Lerch, Pelouze und Gélis *) ist eine vollkommen farblose Flüssigkeit von 0,963 spec. Gew. Ihr Geruch erinnert zugleich an den der Essigsäure und der Butter; ihr Geschmack ist stark sauer und brennend. Sie

*) Pogg. Ann. LIX. 625.

siedet bei 164° und verliert ihre tropfbarflüssige Krystallform noch nicht bei —20°. Wasser, Alkohol und Äther lassen sich in jedem Verhältniss mit Buttersäure mischen. — Die buttersauren Salze sind grösstentheils löslich und krystallisirbar; zu den schwer löslichen gehören das Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz. Die Lösungen der buttersauren Alkalien werden daher durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul in weissen, fettglänzenden Flitterchen gefällt, welche Niederschläge Ähnlichkeit mit denjenigen haben, welche durch dieselben Reagentien in den essigsauren Salzen erzeugt werden.

Capronsäure, Ziegensäure, Ac. capronicum, = $C^{12}H^{11}O^3+HO$ nach Lerch, ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von saurem und stechendem Geschmack und einem Geruch, der zugleich mit dem der Essigsäure und des Schweisses Ähnlichkeit hat. Spec. Gew. = 0,922. Sie siedet bei einer Temperatur, die 100° übersteigt, und wird bei —9° noch nicht fest. Wasser löst ungefähr 1 p. C.; Alkohol nimmt die Säure in jedem Verhältniss auf. — Die capronsauren Salze riechen ähnlich wie die Säure, und stehen hinsichtlich ihrer Löslichkeit etwas hinter den buttersauren Salzen zurück. Der capronsaure Baryt löst sich in 12 Th. Wasser.

Caprylsäure = $C^{16}H^{15}O^3+HO$ und *Caprinsäure* = $C^{20}H^{19}O^3+HO$ nach Lerch, sind im isolirten Zustand wenig bekannt. Ein Gemenge dieser beiden Säuren hat Chevreul früher unter dem Namen Caprinsäure beschrieben. Nach Lerch sind diese Säuren bei der gewöhnlichen Temperatur schmierig, unter 10° in feinen Nadeln krystallisirbar, in Wasser schwer löslich, von saurem und scharfem Geschmack, und schweissartigem Geruch. — Mit Basen, ausgenommen mit den Alkalien, geben sie schwer lösliche Salze.

Die *Vaccinsäure*, welche nach Lerch bisweilen die Butter- und Capronsäure verdrängt *), ist ebenfalls im isolirten Zustand unbekannt. Der vaccinsaure Baryt besitzt den Geruch der Butter, verliert denselben aber beim Liegen an der Luft fast vollständig, und zersetzt sich dabei gleichzeitig in ein Gemenge von butter- und capronsaurem Baryt. Da bei dieser Zersetzung weder Baryt abgeschieden, noch saure Dämpfe entwickelt werden, so muss die Vaccinsäure eben so viel Baryt sättigen, als die beiden daraus entstandenen Sauren zusammengenommen. Auch die freie Vaccinsäure geht an der Luft in ein Gemenge jener beiden Säuren über. Versetzt man eine Auflösung von vaccinsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein weisser käseartiger Niederschlag, welcher in kurzer Zeit reducirt wird, und heftig nach Buttersäure riecht. Aus diesen Umständen geht hervor, dass die Bildung der Butter- und Capronsäure aus der Vaccinsäure auf einem Oxydationsakt beruht. Lerch hegt die Vermuthung, dass der vaccinsaure Baryt $= 2BaO+C^{20}H^{18}O^5$ sey, und mithin durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in $BaO+C^8H^7O^3$ und $BaO+C^{12}H^{11}O^3$ übergehe.

Ausser den erwähnten Säuren liefert die Butter bei der Verseifung zwei Säuren, welche sich mit den Wasserdämpfen nicht verflüchtigen lassen. Die eine stimmt in allen Punkten mit der S. 97 beschriebenen Margarinsäure überein; die andere ist die

Butterölsäure, nach den Analysen von Bromeis **)

*) Die Butter, welche Vaccinsäure lieferte, war vom Sommer 1842, welcher sich durch seine grosse Trockenheit auszeichnete, so dass die Kühe wegen Mangel an gutem Futter sich grösstentheils mit Stroh begnügen mussten.

**) Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. 55.

$= C^{34}H^{33}O^4+HO$, so dass sich dieselbe als eine höhere Oxydationsstufe der Stearinsäure betrachten lässt. Man stellt diese Säure auf folgende Weise dar. Die Butter wird bei ungefähr 80° geschmolzen und mit heissem Wasser geschüttelt, um eingeschlossene Milch und färbende Materien zu entfernen. Die heiss filtrirte Butter wird dann, anfangs bei einer Temperatur über 20°, später bei 15°, sich selbst überlassen, wobei sich Margarin in runden, weissen, concentrisch gruppirten, festen Körnern absondert. Das vom Margarin abgepresste flüssige Fett wird mit Kalilauge verseift, der Seifenleim mit Schwefelsäure zersetzt, und die abgeschiedene Butterölsäure von den beigemengten flüchtigen Säuren der Butter durch Auskochen mit Wasser befreit. Da die so gewonnene Buttersäure immer noch Margarinsäure enthält, wird dieselbe an Bleioxyd gebunden, das gebildete butterölsaure Bleioxyd in Äther gelöst, der Äther entfernt, und aus dem Rückstand die Säure durch Salzsäure abgeschieden. — Die Butterölsäure ist eine vollkommen klare, und, wenn ihre alkoholische Lösung mit Thierkohle entfärbt ist, ebenfalls farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,904 spec. Gew. Sie löst sich in 10 — 12 Th. Weingeist von der gewöhnlichen Stärke, leicht in Äther, nicht in Wasser. An der Luft zieht die Butterölsäure, namentlich wenn sie erwärmt wird, begierig Sauerstoff an. Ihr Verhalten bei höherer Temperatur ist sehr charakteristisch, und am meisten geeignet zur Unterscheidung von der gemeinen Oelsäure. Erhitzt man die Butterölsäure nur einige Grade über 100°, so bräunt sie sich stark, entwickelt noch vor dem Sieden eine reichliche Menge Kohlenwasserstoffgas, ein wenig Kohlensäure und Wasser, und destillirt dann bei einer ungewöhnlich niedrigen Temperatur farblos, aber vollkommen zersetzt über, ohne

dass sich indessen *Fettsäure* (vergl. oben S. 99) zu bilden scheint.

Siebentes Kapitel.

Eigenthümliche Fette des Gehirns.

Nach den Untersuchungen von Fremy *) enthalten das Gehirn und Rückenmark neben Spuren von Margarin und Olein zwei eigenthümliche fette Säuren: *Cerebrinsäure* und *Oleophosphorsäure*, und ein indifferentes Fett, *Cholesterin*, welches letztere indessen auch in anderen Theilen des thierischen Organismus angetroffen wird. Diese Fette sind am reichlichsten in der inneren, weissen Substanz des Gehirns enthalten.

Um diese Fette darzustellen, behandelt man das zerschnittene Gehirn wiederholt mit kochendem Alkohol, und lässt dasselbe einige Tage lang mit diesem Lösungsmittel in Berührung. Diese Operation hat den Zweck, dem Gehirn die grosse Menge Wasser (gegen 80 p. C.), welche es enthält, zu entziehen, weil dasselbe die nachfolgende Einwirkung des Äthers auf das Fett verhindern würde. Die so behandelte Gehirnmasse, welche zu einem grossen Theil aus einer coagulirten eiweissartigen Substanz (Couerbe's *Stearconot*) besteht, wird darauf ausgepresst, zerrieben und mit Äther, zuerst in der Kälte, später in der Wärme ausgezogen. Die ätherische Lösung liefert beim Verdampfen einen klebrigen Rückstand, aus welchem die

Cerebrinsäure (welche früher im unreinen Zustand von Couerbe unter dem Namen *Cerebrot* be-

*) Ann. der Chem u. Pharm. XL 69.

schrieben worden ist,) = $NC^{68}H^{64}O^{15}+xP$? nach der Analyse von Fremy, auf folgende Weise gewonnen wird. Der klebrige Rückstand wird in kaltem Äther vertheilt, wobei eine weisse Substanz ungelöst bleibt, die zum grössten Theil aus Cerebrinsäure nebst etwas Oleophosphorsäure, Natron und phosphorsaurem Kalk besteht. Behandelt man dies Gemenge mit kochendem, absolutem Alkohol, der mit einer geringen Menge Schwefelsäure versetzt ist, so bleiben Kalk und Natron als schwefelsaure Salze ungelöst zurück, und aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt die Cerebrinsäure heraus, welche durch Waschen mit kaltem Äther von etwas anhängender Oleophosphorsäure befreit werden kann. Diese gereinigte Cerebrinsäure ist weiss, von körnig krystallinischem Ansehen, völlig löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Äther. Sie besitzt die merkwürdige Eigenschaft, in kochendem Wasser wie Stärke aufzuquellen, ohne sich, wie es scheint, aufzulösen. Sie schmilzt erst bei einer Temperatur, welche ihrem Zersetzungspunkt nahe liegt. — Die cerebrinsauren Salze sind durch ihre Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet, indem selbst die cerebrinsauren Alkalien in dieser Beziehung keine Ausnahme machen.

Oleophosphorsäure ist bisher nicht im reinen Zustand erhalten, und im sehr unreinen Zustand früher von Couerbe unter dem Namen *Cephalot* als ein Bestandtheil des Gehirns aufgeführt worden. Gemengt mit Spuren von den übrigen Gehirnfetten erhält man diese Säure aus der ätherischen Lösung, welche bei der Darstellung der Cerebrinsäure gewonnen wird, wenn man dieselbe verdampft, den Rückstand, in welchem die Oleophosphorsäure an Natron gebunden ist, mit einer verdünnten Säure zersetzt, und die

ganze Masse mit kochendem Alkohol behandelt, welcher die Oleophosphorsäure beim Erkalten wieder fallen lässt. Das der Säure beigemengte Olein kann zum grössten Theil durch wasserfreien Alkohol und Äther, worin es leichter löslich ist, als die Oleophosphorsäure, entzogen werden. Die Oleophosphorsäure ist gewöhnlich gelb gefärbt, besitzt eine klebrige Consistenz, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem Alkohol, so wie in Äther. Mit den Alkalien bildet sie seifenartige Verbindungen, welche in allen Eigenschaften mit derjenigen Substanz übereinkommen, die man aus dem Gehirn durch Behandlung mit Äther gewinnt. Die merkwürdigste Eigenschaft der Oleophosphorsäure besteht darin, dass sie beim längeren Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in Olein und Phosphorsäure zerfällt. Diese Zersetzung wird dadurch beschleunigt, dass man die Flüssigkeit schwach sauer macht. — Das Gehirnolein ist mit dem S. 92 angeführten Olein identisch.

Das indifferente, durch Alkalien nicht verseifbare Fett, das

Cholesterin = $C^{36}H^{32}O$ nach Couerbe und Marchand, welches zuerst von Couerbe im Gehirn nachgewiesen ist, findet sich auch in anderen Theilen des thierischen Organismus, namentlich im Blut, in der Galle und den s. g. Gallensteinen, die oft fast ganz aus diesem Fett bestehen, und soll ausserdem in mehreren hydropischen Flüssigkeiten und krankhaften Ablagerungen u. s. w. vorkommen *). Um das Chole-

*) Diese letzteren Angaben bedürfen zum Theil noch der Bestätigung, da das Cholesterin bisweilen mit anderen Fettarten verwechselt ist. So ist z. B. die gewöhnliche Angabe, dass das Cholesterin auch in der *vernix caseosa* enthalten sei, von G. Buek (*Diss. de vernice caseosa* p. 18.) widerlegt worden.

sterin abzuscheiden, giebt Fremy folgende Vorschrift. Das ätherische Extract des Gehirns wird mit Alkohol, welcher mit Kali versetzt ist, ausgekocht, und der Absatz, welcher sich in der heiss filtrirten Auflösung beim Erkalten bildet, mit kaltem Äther, welcher alles Cholesterin entzieht, behandelt. Am leichtesten erhält man das Cholesterin aus den Gallensteinen durch Auskochen mit Weingeist von 80 p. C., welcher beim Erkalten fast alles Cholesterin absetzt. Es krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in grossen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen; beim langsamen Verdunsten einer wenig gesättigten Lösung in rhombischen Tafeln mit Winkeln von ungefähr 80 und 100°. Es schmilzt bei 137°, und lässt sich beim Abschluss der Luft unverändert überdestilliren. Kalter Weingeist löst es in geringer Menge, kochender (von 0,816) nimmt gegen $\frac{1}{5}$ seines Gewichts davon auf; Äther, besonders kochender, löst es in grosser Menge. In Wasser ist das Cholesterin nur dann löslich, wenn ersteres Seife enthält. Die charakteristische Eigenschaft des Cholesterins, durch Alkalien nicht verseift zu werden, ist schon oben angeführt worden.

Dem Cholesterin ähnlich ist das ebenfalls nicht verseifbare *Ambrafett* = $C^{33}H^{32}O$ nach Pelletier, welches sich aus der Ambra durch kochenden Weingeist ausziehen lässt, und beim Erkalten in farblosen, perlmutterglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 37° schmelzen, leicht in Äther löslich sind, und bei der trocknen Destillation zersetzt werden, krystallisirt. Im reinen Zustand ist das Ambrafett geruchlos.

Anhang. — Der *Wallrath*, welcher verbunden mit einem flüssigen Fett in den Höhlungen der Schädel-

knochen mehrerer Wallfischarten (namentlich von *Physeter macrocephalus*) vorkommt, bildet im reinen Zustand eine farblose, blätterige, glänzende Masse, die bei 49° schmilzt, und in 7 Th. kochendem, absolutem, und 33 Th. Alkohol von 0,834 löslich ist. Bei der Verseifung, welche am besten gelingt, wenn man den Wallrath mit seinem halben Gewicht Ätzkali bei einer Temperatur von 100 bis 110° zusammenschmilzt, liefert derselbe eine eigenthümliche Säure, *Äthalsäure*, und eine dem Glycerin analoge Substanz, *Äthal*, die keine Verbindung mit dem Kali eingeht. Man erhält die erstere im reinen Zustand, wenn man dieselbe aus dem Kalisalz durch Chlorcalcium fällt, den äthalsauren Kalk durch Äther von beigemengtem Äthal befreit, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist reinigt. — Die *Äthalsäure* = $C^{32}H^{31}O^3$+HO nach Smith *), also isomer mit der Margarinsäure, krystallisirt aus der heissen weingeistigen Lösung in moosförmig vereinigten Nadeln, die bei 55° schmelzen, sich in jedem Verhältniss in Weingeist von 0,820 bei 40°, so wie ebenfalls in Äther lösen, und sich in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigen. Die geschmolzene Säure hat nach dem Erkalten ein wachsartiges Ansehen. — Das *Äthal* oder *Cetyloxyd* = $C^{32}H^{33}O$+HO nach Dumas und Peligot **) ist im reinen Zustand farblos, geschmacklos, beinahe geruchlos, halbdurchscheinend wie Wachs, in allen Verhältnissen löslich in Weingeist von 82 p. C. bei 34°, so wie in Äther. Es schmilzt bei 48°, und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Blättchen. Das Äthal ist dem Alkohol analog, indem es bei der Be-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. 241.

**) Ann. der Pharm. XIX. 290.

handlung mit erwärmter, concentrirter Schwefelsäure eine der Weinschwefelsäure analoge Verbindung bildet, und bei der Destillation mit Chlorphosphor in ein dem Äthylchlorür entsprechendes *Cetylchlorür* = $C^{32}H^{33}Cl$ umgewandelt wird.

Vierte Gruppe.

Thierische Säuren.

Die Zahl der organischen Säuren, welche ausser den abgehandelten Fettsäuren als unmittelbare Produkte des lebenden thierischen Organismus auftreten, ist sehr gering, und scheint sich bei den Wirbelthieren auf die *Gallensäure*, *Harnsäure* und *Hippursäure* zu beschränken. Die Milch- und Essigsäure, welche von einigen Chemikern als Bestandtheile des thierischen Organismus aufgeführt werden, sind nirgends mit Sicherheit als Edukte nachgewiesen. Die drei erstgenannten Säuren unterscheiden sich von den Pflanzensäuren durch einen Gehalt an Stickstoff.

Achtes Kapitel.

1. Gallensäure.

Die *Gallensäure*, *Ac. bilicum*, $= NC^{44}H^{35}O^{12} + HO$ nach Theyer und Schlosser *), macht in Verbindung mit Natron den Hauptbestandtheil der Galle aus. Um zunächst das gallensaure Natron frei von den übrigen Bestandtheilen der Galle (Schleim, Farbstoff und Fett) zu erhalten, verfährt man am besten auf fol-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. 77. und L. 235.

gende Art. Die im Wasserbade eingedickte Galle wird in kaltem Weingeist gelöst, und so lange mit Weingeist versetzt, bis eine filtrirte Probe durch weiteren Zusatz nicht mehr von gefälltem Schleim getrübt wird. Nachdem der Schleim abfiltrirt worden ist, wird die klare, grüne, in durchfallendem Licht roth erscheinende Flüssigkeit vom Farbstoff durch Schütteln mit Thierkohle befreit, zu welchem Ende man die Kohle zwölf Stunden mit der Galle in Berührung lässt, ohne die Einwirkung durch Erwärmung zu unterstützen. Das klare, farblose Filtrat wird im Wasserbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft, so lange mit häufig erneutem Äther geschüttelt, bis derselbe beim Verdampfen keinen Rückstand von Fett hinterlässt, und endlich im Wasserbade abgedampft.

Das auf diese Art gereinigte *gallensaure Natron* enthält nur noch etwas Chlornatrium ($3\frac{1}{2}$ p. C.), und entspricht nach Abzug dieses letzteren der Formel $NaO+NC^{44}H^{35}O^{12}$. Es gleicht dem äusseren Ansehen nach dem gepulverten arabischen Gummi, ist aber in hohem Grade hygroskopisch, und löst sich leicht und ohne Rückstand in Wasser, in absolutem und wasserhaltigem Alkohol, aber nicht in Äther. Die wässrige Lösung, welche den bitteren, hinterher süsslichen Geschmack der Galle besitzt, und kaum merklich alkalisch reagirt, wird weder durch Essigsäure, noch durch Oxalsäure gefällt. Concentrirte Salzsäure erzeugt nach einigen Stunden einen harzartigen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt eine weisse, pflasterartige, Eisenchlorid eine braunrothe, schmierige Fällung. Durch Zinnchlorid wird alle organische Materie in weissen Flocken gefällt. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt die Galle weiss und flockig; in der abfiltrirten Flüssigkeit bringt basisch essigsaures Bleioxyd aufs Neue einen Nieder-

schlag hervor; freie Essigsäure verhindert die Bildung dieser Niederschläge. Die Lösungen der alkalischen Erden, Barytsalze und Quecksilberchlorid bewirken keine sichtliche Veränderung.

Aus dem gallensauren Natron lässt sich die Säure auf folgendem Wege abscheiden. Das gallensaure Natron wird in wenig Wasser gelöst, mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der pflasterartige Niederschlag ausgewaschen, in schwach erwärmtem Alkohol gelöst und filtrirt, durch das Filtrat so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis alles Blei gefällt ist, und, nachdem die Flüssigkeit mit dem gefällten Schwefelblei eine halbe Stunde lang ganz schwach erwärmt worden ist, um zu verhindern, dass das Schwefelblei mit durch das Filtrum gehe, die filtrirte, vom Natron und Kochsalz vollkommen freie Lösung der Gallensäure einige Zeit der Ruhe überlassen, wobei sich etwas Schwefel abscheidet, und endlich die abermals filtrirte Flüssigkeit bei einer Temperatur von höchstens 60°, oder besser im luftleeren Raum über Schwefelsäure abdampft.

Nach dieser Methode gewonnen stellt die *Gallensäure* im trocknen, zerriebenen Zustand ein ganz weisses Pulver dar, welches leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, sich beim längeren Erwärmen auf 100° bräunt, und bei etwas höherer Temperatur schmilzt. Die Gallensäure löst sich nicht in Äther, leicht und vollständig in Alkohol, eben so in Wasser, und stellt so eine farblose, klare Flüssigkeit dar, welche stark sauer reagirt, und durch Essigsäure und Oxalsäure nicht, durch Salzsäure weiss, durch salpetersaures Silberoxyd gelblich, an der Luft braun werdend, und durch neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd weiss gefällt wird.

2. *Harnsäure.*

Die *Harnsäure, Ac. uricum,* $= N^2C^5H\,O^2+HO$ nach Bensch *), findet sich im Harn der meisten Thiere höherer Klassen (eine Ausnahme machen die grasfressenden), so wie vieler der niederen **). Am reichlichsten und reinsten ist die Harnsäure in den Excrementen der Schlangen enthalten, welche fast ganz aus harnsaurem Ammoniak bestehen. Auch lässt sie sich am leichtesten aus diesen letzteren darstellen, wenn gleiche Theile Schlangenexcremente und Ätzkali in 14 Theilen siedendem Wasser gelöst, und unmittelbar filtrirt und in heisse, verdünnte Schwefelsäure gegossen werden, wobei die Schwefelsäure im Überschuss angewendet werden muss. Minder rein und in geringerer Menge findet sich die Harnsäure in den Excrementen der Vögel, und namentlich im *Guano,* einem Gemenge aus erdigen Bestandtheilen und den Excrementen grösserer Seevögel, welches in grosser Menge auf einigen Inseln der Südsee angetroffen, und gegenwärtig als Düngmittel in den Handel gebracht wird ***). Um die Harnsäure aus dem Guano darzustellen, wird letzterer zuerst mit kaltem Wasser vollständig ausgezogen, und darauf

*) Ann. der Chem u. Pharm. LIV. 189.

**) So findet sich die Harnsäure nach Mylius (Journ. f. pract. Chem. XX. 509) in mehreren Arten der Gattung Helix, und zwar in fester Form secernirt in einem drüsigen Organ unmittelbar unter der Schale, also ohne Zweifel in der Harnblase.

***) Der im Handel vorkommende Guano besitzt eine sehr verschiedene Zusammensetzung, wie aus den Analysen von Völckel (Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. 285), Bertels (Journ. f. pract. Chem. XXVIII. 5), und Fritzsche (ebendas. XXVIII. 210) hervorgeht.

mit einer grossen Menge Wasser ausgekocht. Die heiss filtrirte Lösung liefert beim Abdampfen und Erkalten etwas gelblich gefärbtes harnsaures Ammoniak, welches dann weiter wie die Schlangenexcremente behandelt wird.

Die Harnsäure krystallisirt in kleinen, seidenglänzenden, farblosen Schuppen und Nadeln, welche zum rhombischen System zu gehören scheinen. Sie ist unlöslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem und wenig löslich in heissem Wasser, besitzt weder Geruch noch Geschmack, und reagirt schwach sauer. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak. Löst man Harnsäure in Salpetersäure, und dampft die blassgelbe Lösung in gelinder Wärme zur Trockne ab, so erhält man einen Rückstand, der mit Ammoniak befeuchtet beim abermaligen Erwärmen oder Eintrocknen eine purpurrothe Farbe annimmt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Harnsäure unzersetzt auf, und lässt dieselbe beim Verdünnen mit Wasser wiederum fallen.

Die harnsauren Salze *) sind grösstentheils unlöslich in Wasser; nur die neutralen harnsauren Alkalien sind weniger schwer löslich, dagegen erfordern die sauren harnsauren Alkalien gegen 800 — 1200 Theile kaltes Wasser zu ihrer Lösung. *Saures harnsaures Kali* = $KO+2N^2C^5H\ O^2+HO$ krystallisirt in weissen, glänzenden Schuppen und Körnern, und findet sich oftmals in Harnconcrementen. *Saures harnsaures Natron* ist dem vorhergehenden ähnlich, und bildet nach Wollaston den Hauptbestandtheil der Gichtknoten. *Saures harnsaures Ammoniak*

*) Über die arnsauren Salze vergl. Bensch: Ann. der Chem. u. Pharm. LIV. 189.

$= H^4NO + 2N^2C^5H\ O^2 + HO$ bildet ein weisses krystallinisches Pulver. Die Lösungen der harnsauren Alkalien werden durch Quecksilberchlorid, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, Zinnchlorür, salpetersaures Silberoxyd, Chlorcalcium und salpetersauren Baryt weiss gefällt; die Niederschläge nehmen nach einiger Zeit eine krystallinische Beschaffenheit an. Eisenchlorid erzeugt in den harnsauren Alkalien einen Niederschlag, dessen anfänglich braunrothe Farbe schnell in Gelb übergeht; essigsaures Kupferoxyd bewirkt eine schmutzig grüne Fällung.

3. *Hippursäure.*

Die *Hippursäure, Ac. hippuricum*, nach Mitscherlich $= NC^{18}H^8O^5 + HO$, findet sich im Harn grasfressender Thiere, und soll nach Liebig *) auch im menschlichen Harn als normaler Bestandtheil, wiewohl in geringer Menge vorkommen. Im Harn Diabetischer und kleiner Kinder ist diese Säure ebenfalls mehrfach nachgewiesen worden. Nach Liebig **) erhält man die Hippursäure aus dem Pferdeharn durch Zusatz von Salzsäure im Überschuss, worauf nach einiger Zeit ein gelblich brauner krystallinischer Niederschlag entsteht. Man kocht diesen Niederschlag mit Kalkmilch, fällt die heisse, filtrirte Lösung mit überschüssigem kohlensauren Natron, versetzt die aufgekochte und abermals filtrirte Lösung so lange mit Chlorcalcium, als kohlensaurer Kalk abgeschieden wird, welcher mit dem Farbstoff eine unlösliche Verbindung eingeht, und zersetzt endlich das Filtrat mit

*) Ann. der Chem. u. Pharm. L. 169. — Lehmann (Lehrb. der physiolog. Chem. Leipzig 1842. Bd. I. S. 368) und Andere konnten diese Angabe nicht bestätigen.

**) Pogg. Ann XVII. 389.

Salzsäure. Beim Erkalten krystallisirt die Hippursäure in blendend weissen, durchsichtigen, langen, vierseitigen Prismen, deren Enden mit zwei schief aufsitzenden Flächen zugeschärft sind. Sie löst sich in 400 Th. kaltem, leichter in kochendem Wasser und Alkohol, wenig in Äther, wodurch sich die Hippursäure von der Benzoesäure, welche leicht von Äther aufgenommen wird, unterscheidet. Die Lösungen reagiren schwach sauer, und besitzen einen schwach bitteren Geschmack. Beim gelinden Erhitzen schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, und liefert ein weisses Sublimat, welches aus Benzoesäure und benzoesaurem Ammoniak besteht.

Die Hippursäure lässt sich ebenfalls dadurch in Benzoesäure umwandeln, dass man dieselbe mit Manganhyperoxyd und sehr verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wobei gleichzeitig Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak gebildet wird: aus $NC^{18}H^{8}O^{5}+HO$, $7SO^{3}$ und $6MnO^{2}$ wird $6(MnO+SO^{3})$, $4CO^{2}$, $H^{4}NO+SO^{3}$ und $C^{14}H^{5}O^{3}$. Andererseits hat Keller *) die zuerst von Ure gemachte Beobachtung bestätigt, dass die Benzoesäure durch die Thätigkeit des thierischen Organismus in Hippursäure umgewandelt wird.

Die hippursauren Salze **) sind den benzoesauren sehr ähnlich: die hippursauren Alkalien sind leicht löslich, und lassen, wenn ihre kalten concentrirten Lösungen mit Salzsäure versetzt werden, die Hippursäure in deutlichen langen Nadeln fallen; die Salze der schweren Metalle lösen sich schwer in kaltem,

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII. 108.

**) Über die hippursauren Salze vgl. Schwarz: Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV. 29.

leichter in heissem Wasser. Die ersteren werden ähnlich wie die benzoesauren Alkalien hellorange und voluminös gefällt, erzeugen aber bei einiger Verdünnung mit neutralem essigsauren Bleioxyd keinen Niederschlag, und mit essigsaurem Kupferoxyd eine kaum wahrnehmbare Trübung, obgleich nach einiger Zeit hippursaures Bleioxyd in langen federartigen Nadeln, und hippursaures Kupferoxyd in grünen Prismen herauskrystallisirt. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in den Lösungen der hippursauren Alkalien eine starke weisse Fällung, welche sich am Licht sehr schnell roth und braun färbt.

Fünfte Gruppe.

Basische und indifferente Stoffe.

Während das Pflanzenreich eine zahlreiche Gruppe von basischen Substanzen aufzuweisen hat, ist im Thierreich nur eine einzige den Alkaloiden verwandte Substanz, der *Harnstoff*, aufgefunden worden. Die übrigen Verbindungen dieser Gruppe sind fast ganz indifferent, und haben weiter keine Eigenschaften mit einander gemein.

Neuntes Kapitel.

1. Harnstoff.

Der *Harnstoff, Ureum,* $= N^2C^2H^4O^2$ nach Prout, bildet den wesentlichsten Bestandtheil des Harns der Säugethiere, namentlich der fleischfressenden, und findet sich in reichlicher Menge (durchschnittlich zu 3 p. C.) im Harn des Menschen. Zur Darstellung

wird der Harn (am besten der Morgenharn) bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, und noch heiss mit seinem gleichen bis doppelten Volumen Salpetersäure von 1,350, welche frei von salpetrichter Säure sein muss, vermischt, worauf das Gemisch beim Erkalten zu einem voluminösen, krystallinischen Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Der zwischen Fliesspapier ausgepresste Brei wird in verdünnter heisser Salpetersäure gelöst, um den anhängenden Farbstoff zu zerstören, erkalten gelassen, ausgepresst, mit Wasser angerührt, und so lange mit kohlensaurem Baryt versetzt, als ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure stattfindet. Die Auflösung wird in gelinder Wärme abgedampft, und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, welcher den salpetersauren Baryt zurücklässt, und den Harnstoff aufnimmt. Die weingeistige Lösung liefert beim Verdunsten farblose, durchsichtige, gerade rectanguläre Prismen, deren Längendimension sehr vorherrscht. Der Harnstoff löst sich in seinem gleichen Gewicht kaltem Wasser, in 4 — 5 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Alkohol, aber wenig in Äther. Die Lösungen reagiren neutral, ungeachtet sich der Harnstoff mit vielen Säuren zu wohlkrystallisirbaren Salzen vereinigt. Bei 120° schmilzt der Harnstoff zu einer farblosen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur zerlegt er sich in Ammoniak, cyansaures Ammoniak und in eine eigenthümliche Säure, *Cyanursäure*. Eine verdünnte wässrige Auflösung von Harnstoff zerlegt sich nach einiger Zeit unter Aufnahme von 2 At. Wasser in kohlensaures Ammoniak, denn $N^2C^2H^4O^2+2HO = 2(H^3N+CO^2)$. — Wöhler *) hat die Beobachtung gemacht, dass sich der Harnstoff künstlich unter Um-

*) Pogg. Ann. XII. 253.

ständen erzeugen lässt, wo man erwarten sollte, dass cyansaures Ammoniak, welches mit Harnstoff isomer ist, gebildet werde. Diese künstliche Bildung beruht nämlich darauf, dass man ein cyansaures Salz mit Ammoniak oder einem Ammoniaksalz zersetzt. Nach Liebig *) wählt man am besten cyansaures Kali und schwefelsaures Ammoniak: aus $KO+NC^2O$ und H^4NO+SO^3 wird $KO+SO^3$ und $N^2C^2H^4O^2$. Die vollständige Trennung des Harnstoffs vom schwefelsauren Kali geschieht mit Hülfe von Weingeist, in welchem letzteres unlöslich ist. — Bei seiner Verbindung mit Sauerstoffsäuren nimmt der Harnstoff, eben wie die Alkaloide 1 At. Wasser auf. Der *salpetersaure Harnstoff* krystallisirt in farblosen, fettglänzenden Blättchen, welche sich ziemlich leicht in reinem, weniger leicht in salpetersäurehaltigem Wasser lösen. Die Lösung hat grosse Neigung, zu efflorescíren. Der *oxalsaure Harnstoff* krystallisirt in farblosen, abgeplatteten Prismen, welche sich in 24 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser, und sehr schwer in Alkohol lösen.

2. *Allantoin.*

Das *Allantoin* oder die *Allantoissäure* $= N^4C^8H^5O^5+HO$ nach Liebig und Wöhler **) findet sich in der Allantoisflüssigkeit (dem Harn des Fötus) der Kühe, und lässt sich durch blosses Abdampfen dieser Flüssigkeit und Umkrystallisiren darstellen. Es krystallisirt in kurzen, farblosen, glasglänzenden, schiefen rhomboidischen Prismen, löst sich in 160 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenfalls in heissem Weingeist, und reagirt neutral,

*) Ann. der Chem. u Pharm. XXXVIII. 108.

**) Pogg. Ann. XLI. 561.

ungeachtet es sich mit Basen, z. B. mit Silberoxyd, verbinden lässt, wobei die Basis an die Stelle des Wassers tritt. Das Allantoin lässt sich künstlich durch Erhitzen von Harnsäure mit Bleihyperoxyd und Wasser darstellen, wobei oxalsaures Bleioxyd und Harnstoff gleichzeitig gebildet werden, denn $4N^2C^5H^2O^3$, $4PbO^2$ und $6HO = 4(PbO+C^2O^3)$, $2N^2C^2H^4O^2$ und $N^4C^8H^5O^5+HO$. Mit wässrigem Kali gekocht zersetzt sich das Allantoin in Oxalsäure und Ammoniak, indem es die Elemente von 6 At. Wasser aufnimmt: $N^4C^8H^5O^5+HO$ und $6HO = 4H^3N$ und $4C^2O^3$. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt beim Kochen mit Schwefelsäure, nur dass die Oxalsäure dabei in Wasser und Kohlenoxydgas zerfällt. Bei der trocknen Destillation liefert es viel kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium.

3. *Harnoxyd.*

Das *Harnoxyd, Xanthoxyd,* $= N^2C^5H^2O^2$ nach Liebig und Wöhler *), ist zuerst von Marcet als Hauptbestandtheil gewisser, selten vorkommender Harnsteine entdeckt, neuerdings aber von Unger **) in geringer Menge im Guano aufgefunden worden. Aus den Harnsteinen erhält man es durch Auflösen in Kalilauge und Fällen durch Kohlensäure; aus dem Guano durch Ausziehen mit Salzsäure, Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Kali, Auskochen des entstandenen Niederschlags mit Kalilauge und Fällen mit Kohlensäure oder Salmiak. Da das Harnoxyd in Ammoniak löslich ist, scheidet es sich bei Anwendung von Salmiak erst in dem Maasse aus, in welchem das Ammoniak verdunstet. Das frisch gefällte Harnoxyd

*) Pogg. Ann XLI. 393.

**) Ebendas. LXII. 158.

ist weiss, trocknet aber zu einer blassgelben, harten Masse ein, welche beim Reiben Wachsglanz annimmt. Es löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, auch nicht in Alkohol und Äther, aber leicht und ohne Gasentwicklung in erwärmter Salpetersäure. Die salpetersaure Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen citronengelben Rückstand, der durch Ammoniak nicht roth gefärbt (Unterschied von der Harnsäure), aber von Ätzkali mit rothgelber Farbe gelöst wird. Setzt man zu der Kalilösung unterchlorichtsaures Natron, so geht die Farbe durch Blau und Braun in Gelb über. Da das Harnoxyd sich in der Zusammensetzung von dem Harnsäurehydrat nur durch einen Mindergehalt von 1 At. Sauerstoff unterscheidet, so nennen es Einige *harnige Säure.*

4. *Blasenoxyd.*

Das *Blasenoxyd, Cysticoxyd,* $= NC^6H^6O^4S^2$ nach Thaulow *), wurde von Wollaston **) ebenfalls in selten vorkommenden Harnsteinen aufgefunden. Man löst diese Harnsteine, welche fast ganz aus Blasenoxyd bestehen, in Ammoniak, und lässt die filtrirte Auflösung freiwillig verdunsten, wobei das Blasenoxyd in weissen, durchsichtigen Blättchen krystallisirt. Es bildet mit Mineralsäuren krystallisirbare Verbindungen, unter welchen das salzsaure Salz $= NC^6H^6O^4S^2+HCl$, das salpetersaure $= NC^6H^6O^4S^2+NO^5+2HO$. Das letztere verliert beim Erwärmen bis auf 85° die Hälfte seines Wassergehalts.

*) Ann. der Pharm. XXVII. 197.

**) Schweig. Journ. IV. 193.

5. Milchzucker.

Der *Milchzucker* = $C^{12}H^{12}O^{12}$ nach **Berzelius** wird unmittelbar durch Abdampfen der Molken gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Er krystallisirt in farblosen, durchscheinenden rhombischen Prismen, welche sich in 5 — 6 Th kaltem und 2 — 3 Th. kochendem Wasser, aber weder in absolutem Alkohol, noch in Äther lösen. Die wässrige Lösung besitzt einen schwach süsslichen Geschmack, und verhält sich gegen schwefelsaures Kupferoxyd und Ätzkali ähnlich wie Traubenzucker (vgl. S. 46), nur dass die Abscheidung des Kupferoxyduls noch schneller eintritt. Die Fähigkeit des Milchzuckers, in Weingährung überzugehen, welche früher in Abrede gestellt wurde, ist von **Schill** und **Hess** nachgewiesen. Es ist jedoch zu bemerken, dass der Milchzucker vor Eintritt dieser Gährungserscheinungen, eben wie der Rohrzucker, in Traubenzucker umgewandelt wird, und dass diese Umwandlung weit langsamer von Statten geht.

Der *Harnzucker*, welcher bei Diabetes mellitus im Harn angetroffen wird, ist mit dem Traubenzucker identisch, so dass hier nur die Darstellung desselben anzugeben ist. Der durch Abdampfen eingeengte Harn wird mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas vom überschüssigen Bleisalz befreit, zur Extractdicke abgedampft und mit Weingeist ausgezogen, wobei Kalksalze und andere Stoffe ungelöst bleiben. Die weingeistige Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und der freiwilligen Verdunstung überlassen.

6. Hämatin.

Der färbende Bestandtheil der Blutkügelchen, die ausserdem das oben (S. 332) angeführte Globulin

enthalten, lässt sich auf folgende Weise darstellen. Blut, welches durch Schlagen vom Faserstoff befreit ist, wird mit seinem doppelten Volumen einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron vermischt, wodurch es möglich gemacht wird, die Blutkügelchen vom Serum durch das Filtrum zu scheiden. Die abfiltrirten Blutkügelchen werden darauf mit heissem schwefelsäurehaltigen Alkohol ausgezogen, wobei das Globulin zurückbleibt. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak ein Niederschlag von schwefelsaurem Ammoniak aus, und die abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Abdampfen das Hämatin pulverförmig fallen. Getrocknet bildet es ein schwarzbraunes Pulver, das weder Geruch, noch Geschmack besitzt, und in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. In alkali- oder säurehaltigem Weingeist löst es sich mit rother Farbe. Das Hämatin besitzt nach Mulder die Formel $N^3C^{44}H^{22}O^6Fe$. Das Eisen scheint im metallischen, oder richtiger gesagt, im unoxydirten Zustand zugegen zu sein, denn Mulder *) hat gefunden, dass fein zerriebenes und mit concentrirter Schwefelsäure gemengtes Hämatin, nachdem es einige Tage lang der Ruhe überlassen worden war, beim Verdünnen mit vielem Wasser eine ansehnliche Menge Wasserstoffgas entwickelte, und durch Wiederholung dieses Verfahrens fast ganz eisenfrei dargestellt werden konnte. In diesem Zustand besitzt das Hämatin eine dunkelviolette Farbe, und eine geringere Löslichkeit in schwefelsäure- und ammoniakhaltigem Alkohol.

*) Journ. f. pract. Chem. XXXII. 186. Auch Ann. der Chem. u. Pharm. LII. 438

7. *Gallenfarbstoff.*

Der *Gallenfarbstoff* = $NC^{23}H^{15}O^5$? nach Scherer's *) Analysen berechnet, findet sich im normalen Zustand nur in der Galle und den festen Excrementen, bei krankhaften Zuständen, namentlich bei Icterus auch im Harn, im Zellgewebe u. s. w. Scherer stellte den Farbstoff aus dem Harn eines Gelbsüchtigen auf folgende Weise dar. Der frische filtrirte Harn wurde mit Chlorbaryum gefällt, der entstandene hellgrüne Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, und darauf mit Alkohol und Salzsäure bei gelinder Digestionswärme zerlegt. Die erhaltene alkoholische Lösung wurde abgedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen, nochmals in einer Mischung von Alkohol und Äther gelöst, und abermals verdunstet. Der nach dieser Methode erhaltene Farbstoff stellt ein feines, dunkelgrünes Pulver dar, welches fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol, und etwas schwerer in Äther löslich ist. Wasser, welches eine geringe Menge kaustisches oder kohlensaures Alkali enthält, löst den Farbstoff in grosser Menge, und liefert eine braune bis gelbe Flüssigkeit, welche bei allmäligem Zusatz von Salpetersäure anfangs grün, dann violett und roth, und nach längerer Zeit wiederum gelb gefärbt wird. In Berührung mit der Luft erleidet der Gallenfarbstoff allmalig einen Oxydationsprocess. Eine ähnliche Veränderung scheint derjenige Gallenfarbstoff erfahren zu haben, welcher in den schwarzen, leicht zerreiblichen, an Cholesterin armen Gallensteinen enthalten ist. Aus den Gallensteinen erhält man den Gallenfarbstoff am leichtesten durch Ausziehen mit Wasser und Äther, wobei der Farbstoff, gemengt mit Kalk- und Magnesiasalzen

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LIII. 377.

zurückbleibt, welche demselben durch Salzsäure entzogen werden können.

Anhang.

Speichelstoff, Ptyalin, wird als Bestandtheil nicht allein des Speichels, sondern auch des Blutes, mancher Eiterarten, so wie vieler anderen theils normalen, theils krankhaft veränderten Flüssigkeiten aufgeführt. Der Speichel hinterlässt beim Eintrocknen ungefähr 1 p. C. fester Bestandtheile, welche aus Schleim, mehreren Salzen und Speichelstoff bestehen. Das eingetrocknete Gemenge wird zuerst mit Alkohol ausgezogen, darauf in Wasser gelöst, filtrirt und abgedampft. Der Speichelstoff, welcher den Rückstand bildet, ist farblos, leicht löslich in Wasser, und aus diesem durch kein Metallsalz, wohl aber durch Alkohol fällbar. Die wässrige Lösung wird beim Kochen nicht getrübt. Der Speichelstoff enthält Stickstoff und hinterlässt beim Verbrennen phosphorsauren Kalk.

Pepsin = $N^4C^{25}H^{15}O^5$? nach Vogel d. j. *) erhält man aus der zerschnittenen Drüsenhaut des Magens durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Wasser, Fällen mit essigsaurem Bleioxyd, und Zersetzen des aus Bleioxyd, Pepsin, Albumin und Essigsäure bestehenden Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, wobei nur Pepsin und Essigsäure in die Flüssigkeit übergehen. Um das Pepsin im festen Zustand zu erhalten, muss die Auflösung bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, und mit absolutem Alkohol versetzt werden. Es entsteht nach einiger Zeit ein weisslicher voluminöser Niederschlag,

*) Journ. f. pract. Chem. XXVIII. 28. Vgl. ferner Schwann: Pogg. Ann. XXXVIII. 358.

welcher an der Luft zu einer gelblichen, zähen Masse von eigenthümlichem Geruch eintrocknet, die von einer Spur anhängender Essigsäure sauer reagirt. Das Pepsin besitzt die Eigenschaft, das coagulirte Eiweiss mit Hülfe von schwach angesäuertem Wasser in Zeit von 6 — 8 Stunden aufzulösen, und scheint daher eine Rolle bei der Verdauung zu spielen.

Melanin, der Farbstoff des Auges, lässt sich auf folgende Weise darstellen. Nach Entfernung der Retina wird die Choroidea von der Sklerotika abgezogen, und in einem leinenen Tuch unter Wasser geknetet. Bei dieser Operation wird das Melanin, ähnlich wie Stärkemehlkügelchen, ausgespült. Es bleibt lange im Wasser suspendirt, lässt sich aber leicht abfiltriren, und bildet im trocknen Zustand ein schwarz braunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich weder in Wasser, noch in Alkohol, Äther und verdünnten Mineralsäuren löst. Bei längerer Digestion mit verdünnter Kalilauge wird es aufgelöst; Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen Niederschlag von lichtbrauner Farbe. Das Melanin enthält Stickstoff und Eisen.

Abschnitt II.

Mittelbare Produkte des thierischen Organismus.

Da die Umbildungen der thierischen Stoffe durch Gährung und trockne Destillation im Allgemeinen mit denen der vegetabilischen Substanzen übereinkommen, und da ferner auch die Einwirkung anorganischer Stoffe auf einem ähnlichen Vorgang beruht, wie solcher im sechsundzwanzigsten Kapitel der Pflanzenchemie auseinandergesetzt ist: so sind hier nur einige besondere Stoffe zu erwähnen, die aus den unmittelbaren Produkten des thierischen Organismus durch Einwirkung von anorganischen Stoffen gebildet werden. — Unter den thierischen Stoffen sind besonders die Gallensäure und Harnsäure durch die grosse Zahl ihrer Zersetzungs-Produkte ausgezeichnet, während andererseits die leimgebenden Substanzen, die Fettarten und einige der indifferenten Stoffe am wenigsten zu Zersetzungen geneigt sind.

Zehntes Kapitel.

Produkte aus thierischen Substanzen durch Einwirkung von anorganischen Stoffen.

1. Produkte aus den Proteinkörpern.

Chlorigsaures Protein $= N^6C^{48}H^{36}O^{15}+ClO^3$ nach den Analysen von Mulder *) berechnet, bildet sich, wenn Chlorgas durch Eiweiss, oder durch Lösungen von Fibrin oder Kasein in Ammoniak geleitet wird. Es scheiden sich bei dieser Operation weisse Flocken ab, welche sich so lange vermehren, bis die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Nachdem diese Flocken auf dem Filtrum gewaschen und getrocknet worden sind, stellen sie ein strohgelbes, in Alkohol und Äther unlösliches, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. Concentrirte Schwefelsäure löst diese Verbindung, ohne sich zu färben, und lässt dieselbe auf Zusatz von Wasser wieder in weissen Flocken fallen. Die Bildung der chlorigen Säure wird durch eine Wasserzersetzung bedingt, wobei der frei werdende Wasserstoff sich ebenfalls mit Chlor zu freier Salzsäure vereinigt. — Das chlorigsaure Protein ist in Ammoniak unter Entwicklung von Stickgas löslich. Wird diese Lösung zur Trockne abgedampft, der Rückstand in erwärmtem Wasser gelöst, und die Lösung mit Alkohol versetzt, so entsteht ein Niederschlag, während Salmiak gelöst bleibt. Dieser Niederschlag ist

Oxyprotein oder *Proteinoxyd* $= N^2C^{16}H^{12}O^6$ nach den Analysen von Mulder und Schröder **) berechnet. Nachdem das Oxyprotein durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von anhängendem Salmiak

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVI. 68.

**) Ebendas. XLV. 55.

befreit, und getrocknet worden ist, bildet es eine brüchige, leicht zerreibliche Masse von bernsteingelber Farbe. Es ist löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und gänzlich unlöslich in Äther. Die wässrige Lösung wird durch Galläpfelaufguss, salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, Eisenchlorid und essigsaures Kupfer gefällt; nicht aber durch Cyaneisenkalium. Kali, Natron, Ammoniak und Barytwasser lösen das Oxyprotein; verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure lösen es ebenfalls in der Siedhitze. — Mulder *) hat die Gegenwart des Oxyproteins ebenfalls im thierischen Organismus nachgewiesen und gezeigt, dass dasselbe einen normalen Bestandtheil des Blutes ausmacht, in grösserer Menge aber im entzündeten Blut vorkommt, und mit demjenigen Stoff identisch ist, welchen man früher unter dem Namen *Pyin* oder *Eiterstoff* als einen ausschliesslichen Bestandtheil mancher Eiterarten aufgeführt hat. Es bildet sich aus den Proteinkörpern unter verschiedenen Umständen, wobei aber Zutritt von Sauerstoff eine nothwendige Bedingung ist. Kocht man z. B. Eiweiss unter Zutritt von Luft, so geht es langsam in Oxyprotein über. Wendet man zu diesem Versuch Faserstoff an, so bildet sich gleichzeitig noch eine andere Oxydationsstufe des Proteins, welche

Proteinsuboxyd $= 2N^2C^{16}H^{12}O^5+HO$, nach den Analysen von v. Laer **) zu sein scheint. Auch ist dieser Körper gemeinschaftlich mit Proteinoxyd in Entzündungshäutchen enthalten. Man erhält diesen Kör-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. 300, und Berzelius, Jahresbericht, Jahrgang XXIV. S. 711.

**) Ebendas. XLV. 160. — Vergl. auch Scherer: ebendas. XL. 60.

per ebenfalls, wenn man Haare in verdünnter Kalilauge löst, die Lösung mit Essigsäure oder Salzsäure schwach übersättigt, filtrirt, und das Filtrat aufs Neue mit einer der genannten Säuren versetzt. Es entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen eine hellgelbe Farbe besitzt, an der Luft aber zu einer schwarzen, glänzenden, harzartigen Masse eintrocknet, die beim Zerreiben ein dunkel bernsteingelbes Pulver liefert. Das Proteinsuboxyd ist in Wasser von der gewöhnlichen Temperatur unlöslich; in der Siedhitze nimmt es eine hellgelbe Farbe an, während sich der grösste Theil des Körpers in Form einer klebrigen Masse an die Wandungen des Glases absetzt. Verdünnte Säuren lösen das Proteinsuboxyd auf; die Lösungen werden durch Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, so wie durch Galläpfeltinctur und essigsaures Bleioxyd gefällt. Ammoniak nimmt diesen Körper ebenfalls auf *).

Xanthoproteinsäure = $N^2C^{17}H^{12}O^6+HO$, nach Mulder, entsteht neben anderen Produkten bei der Digestion eines Proteinkörpers mit Salpetersäure. Durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser erhält man diese Säure in Form eines gelben, geruch- und geschmacklosen Pulvers. Die xanthoproteinsauren Salze sind mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich.

Leucin = $NC^{12}H^{12}O^4$, nach Mulder, entsteht beim Kochen einer eiweissartigen Substanz mit Ätz-

*) Mulder gebraucht für die beiden vorstehenden Oxydationsstufen des Proteins die Benennungen *Proteintritoxyd* und *Proteinbioxyd*, weil die Analysen dieser Verbindungen unter Zugrundelegung des alten, unrichtigen Mischungsgewichtes des Kohlenstoffs, das leider noch immer von Mulder benutzt zu werden scheint, zu den Formeln $N^5C^{40}H^{31}O^{15}$ und $N^5C^{40}H^{31}O^{14}$ führen, welche also, verglichen mit der Mulder'schen Proteinformel (= $N^5C^{40}H^{31}O^{12}$; vgl. S. 326), einen Mehrgehalt von resp. 3 und 2 At. Sauerstoff zeigen.

kali (oder Schwefelsäure) unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure, Ammoniak, und zwei anderen wenig untersuchten stickstoffhaltigen Substanzen: *Protid* = $NC^{13}H^{7}O^{4}$ und *Erythroprotid* = $NC^{13}H^{8}O^{5}$. Bei Anwendung von Kali wird die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, vom abgesetzten schwefelsauren Kali abgegossen, abgedampft und mit heissem Alkohol ausgezogen, der beim Erkalten zuerst das Erythroprotid in Form eines rothbraunen Extracts, und darauf das Leucin in Krystallen absetzt, während das Protid, gemengt mit ameisensaurem Kali, gelöst bleibt. Hat man Schwefelsäure angewendet, so wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt, filtrirt, abgedampft und mit heissem Alkohol ausgezogen, aus welchem sich das Leucin in kleinen weissen, unregelmässigen Krystallkörnern absetzt. Es schmeckt nach Fleischbrühe, schmilzt bei 100° und lässt sich bei 170° unverändert sublimiren; ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, und fällt unter den Metallsalzen nur das salpetersaure Quecksilberoxyd. In Verbindung mit 1 At. Salpetersäurehydrat bildet es die *Leucinsalpetersäure*, welche krystallisirbar ist, und mit den Basen eigenthümliche Salze bildet, unter denen das Kalk- und Talkerdesalz sich in luftbeständigen Krystallen darstellen lässt.

2. *Produkte aus dem Leim.*

Chlorigsaurer Leim = $4N^{2}C^{13}H^{10}O^{5}+ClO^{3}$ nach Mulder *) bildet sich, wenn man Chlorgas durch eine Auflösung von Hausenblase in lauem destillirten Wasser leitet. Jede Gasblase umkleidet sich mit einer weissen Substanz, die auf die Oberfläche steigt,

*) Ann. der Pharm. XXXI. 332.

und sich daselbst als ein weisser, elastischer, sehr cohärenter Schaum ansammelt. Der von der Oberfläche abgenommene Schaum wird bei einer Temperatur von 30 — 40° getrocknet, wobei derselbe einen starken Geruch nach chloriger Säure ausstösst. Ist diese Verbindung mehrere Stunden lang der angeführten Temperatur ausgesetzt gewesen, so lässt sie sich ohne weitere Veränderung bei 100° von anhängendem Wasser befreien, während eine unmittelbare Einwirkung der letzteren Temperatur zur Folge hat, dass die Verbindung ins Schmelzen geräth und eine braune Färbung annimmt. Der unter den angegebenen Vorsichtsmassregeln getrocknete Schaum ist vollkommen weiss, leicht zu Pulver zerreiblich, und löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol. Wird der chlorigsaure Leim mit Ammoniak übergossen, so entweicht unter gelindem Aufbrausen Stickgas, und das Gemisch löst sich beim Verdünnen mit warmem Wasser vollständig auf. Die Auflösung enthält neben freiem Ammoniak Salmiak und Leim, letzteren aber in einem Zustand, worin derselbe einen Theil seiner gelatinirenden Eigenschaft eingebüsst hat.

Wenn Leim auf ähnliche Weise, wie oben S. 368 bei den Produkten aus den Proteinkörpern angegeben worden ist, mit concentrirter Schwefelsäure oder Ätzkalilauge behandelt wird, so bildet sich ebenfalls Leucin und ausserdem noch *Glycicoll* oder *Leimzucker* $= N^2C^8H^7O^5+2HO$ nach Mulder. Zur Darstellung des letzteren wendet man am bequemsten concentrirte Ätzkalilauge an, mit welcher man den Leim so lange kocht, als eine Entwicklung von Ammoniak bemerklich ist. Die Lösung wird darauf genau mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne abgedampft und mit kochendem Alkohol behandelt, welcher das Leucin und den Leimzucker auflöst. Da der letztere 900 Th.

Alkohol zu seiner Auflösung erfordert, so kann das Leucin aus dem Gemenge durch kalten Weingeist ausgezogen werden. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt der Leimzucker in grossen, farblosen, rhombischen Prismen von süssem Geschmack. Er löst sich in $4\frac{1}{2}$ Wasser, nicht in Äther, und schmilzt bei 178°, indem er sich zersetzt. Die wässrige Lösung wird weder durch Metallsalze, noch durch Gerbsäure gefällt. Mit 2 At. Salpetersäurehydrat bildet der Leimzucker die krystallisirbare *Leimsüsssalpetersäure*, deren Kalksalz in luftbeständigen Krystallen von der Zusammensetzung $N^2C^8H^7O^5+2NO^5+3CaO = CaO+N^2C^8H^7O^5+2(CaO+NO^5)$ dargestellt werden kann.

3. *Produkte aus thierischem Fett.*

Gallenfettsäure, Cholesterinsäure, $= NC^{26}H^{20}O^{12}$ nach Pelletier, bildet sich beim Kochen von Gallenfett mit Salpetersäure. Aus ihrer Auflösung in kochendem Alkohol krystallisirt sie in farblosen Prismen, die sich wenig in Wasser, dagegen in Alkohol, Äther und flüchtigen Oelen lösen, bei 58° schmelzen, und sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lassen. Sie hat nur geringe Verwandtschaft zu den Basen, und bildet mit diesen meistens rothbraune Salze, von welchen die der Alkalien in Alkohol und Äther unlöslich sind, und von den meisten Metallsalzen gefällt werden.

Amberfettsäure, Ambrainsäure, $= N^3C^{42}H^{35}O^{20}$ nach Pelletier, entsteht beim Kochen von Amberfett mit Salpetersäure. Dampft man die erhaltene Auflösung zur Trockne ab, so bleibt noch Salpetersäure zurück, die durch Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd und Auswaschen mit Wasser zu entfernen ist. Aus dem Rückstand zieht man die Amberfettsäure

mit kochendem Alkohol aus, der beim Erkalten die Säure in farblosen Tafeln krystallisiren lässt. Sie ist in Wasser fast unauflöslich, leicht dagegen in Alkohol und Äther. Ihre Salze sind gelblich: das Kalisalz ist löslich, die Erd- und Metallsalze grösstentheils unauflöslich.

4. Produkte aus der Gallensäure.

Choloidinsäure = $C^{60}H^{49}O^{10}+HO$ nach Theyer und Schlosser *) bildet sich, wenn eine concentrirte Auflösung von reiner Galle mit einer Auflösung von Oxalsäure in möglichst wenig Wasser im Überschuss versetzt, und einige Tage lang an einen warmen Ort gestellt wird. Es scheidet sich bei diesem Verfahren eine braune, harzige Schicht am Boden ab, welche, nachdem sie mit Wasser ausgekocht und getrocknet worden ist. im zerriebenen Zustand ein lichtgelbes, geschmackloses Pulver darstellt. Bei 90° sintert dasselbe zusammen, noch unter 100° schmilzt es. Wasser und Äther wirken wenig darauf ein; kochender Alkohol löst es ziemlich leicht, und giebt eine Lösung, welche deutlich sauer reagirt. Neben der Choloidinsäure entsteht bei dieser Operation gleichzeitig

Taurin = $NC^4H^7O^{10}$ **) nach Demarçay ***), welches in der wässrigen Lösung, aus der sich die

*) Ann. der Chem. u. Pharm. L. 236.

**) Nach einer Notiz (Compt. rend. XX. 1354) hat Redtenbacher 26 p. C. Schwefel im Taurin gefunden. Bringt man diese von dem bisher angenommenen Sauerstoffgehalt in Abzug, so berechnet sich die Formel zu $NC^4H^7O^6+S^2$. Bestätigt sich diese Entdeckung, so muss die Formel, welche Theyer und Schlosser für die Gallensäure aufgestellt haben, unrichtig sein.

***) Journ. f. pract Chem XV. 207.

Choloidinsäure abgeschieden hat, neben freier Oxalsäure und oxalsaurem Natron enthalten ist. Diese Flüssigkeit wird durch Abdampfen so weit concentrirt, dass ein Theil der Oxalsäure und des oxalsauren Natrons herauskrystallisirt. Aus der abgegossenen Mutterlauge wird der Rest mit salpetersaurem Kalk gefällt, das Filtrat abgedampft und mit erwärmtem Weingeist ausgezogen, wobei der überschüssig hinzugesetzte salpetersaure Kalk gelöst wird, während das Taurin in Form einer weissen, körnigen Masse zurückbleibt. Um das Taurin zu reinigen, wird es in wenig Wasser gelöst, wiederum durch Zusatz von starkem Weingeist gefällt, abermals in Wasser gelöst und durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht. Das Taurin krystallisirt in geraden rhombischen Prismen mit Winkeln von 111° 44′ und 68° 16′, und vier.- oder sechsseitiger Zuspitzung. Die Krystalle sind farblos, glänzend, hart, lösen sich in 16 Th. kaltem Wasser, sehr wenig, selbst in der Siedhitze in Weingeist, und erleiden bei 100° keine Veränderung. Das Taurin verhält sich vollkommen indifferent, und seine wässrige Lösung wird durch kein Metallsalz gefällt. — Taurin- und Choloidinsäure bilden sich ebenfalls bei der Behandlung der Galle mit verdünnter Salzsäure. Die Entstehung dieser Körper aus der Gallensäure lässt sich nach Theyer und Schlosser durch folgende Gleichung erklären:

$$\overbrace{3NC^{44}H^{36}O^{13}}^{\text{Gallensäure}} + 13HO = \overbrace{2C^{60}H^{50}O^{11}}^{\text{Choloidinsäure}} \text{ und } \overbrace{3NC^{4}H^{7}O^{10}}^{\text{Taurin}}.$$

Da aber bei der Behandlung der Galle mit Säuren eine Bildung von Ammoniaksalzen Statt findet, so kann die aufgestellte Gleichung nur dann richtig sein, wenn man diese Ammoniakbildung als einen sekundären Process ansieht. Durch eine weitere Zersetzung der Choloidinsäure scheint das

Dyslysin = $C^{60}H^{46}O^{7}$ nach Theyer und Schlosser gebildet zu werden, dessen Darstellung am besten gelingt, wenn eine concentrirte Auflösung von reiner Galle mit ihrer gleichen Menge concentrirter Salzsäure gekocht wird. Die anfangs klare Flüssigkeit scheidet beim Erwärmen einen weichen, knetbaren Körper ab, der bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure in eine in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz verwandelt wird, und daher durch auf einander folgendes Auskochen mit diesen beiden Lösungsmitteln gereinigt werden kann. Das so dargestellte Dyslysin ist ausserdem unlöslich in Kali, Ammoniak, Essigsäure, Salzsäure und nur schwer löslich in Äther. Es stellt zerrieben ein gelbes, geschmackloses Pulver dar, welches über 100° zusammensintert und bei 140° schmilzt. Die Entstehung des Dyslysins aus der Choloidinsäure erklären Theyer und Schlosser durch folgende Gleichung:

$$\overbrace{C^{60}H^{50}O^{11}}^{\text{Cholöidinsäure}} - 4HO = \overbrace{C^{60}H^{46}O^{7}}^{\text{Dyslysin}}.$$

Cholsäure = $C^{42}H^{32}O^{9}+HO$ nach Theyer und Schlosser, entsteht bei der Behandlung von Galle mit Kali. Kocht man eine Auflösung von Galle in verdünnter Ätzkalilauge mehrere Tage lang, und versetzt man das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit, so dass immer das Ganze aufgelöst bleibt, so erhält man unter Entwicklung von Ammoniak eine mehr oder weniger dunkel gefärbte Lösung, welche auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weissen, flockigen Niederschlag giebt. Erwärmt man diese Masse mit Wasser, so wird sie weich und zertheilt sich leicht. Wiederholt man diese Operation mit häufig erneutem Wasser so lange, bis letzteres keine Schwefelsäure mehr aufnimmt, so wird die Masse

beim Kochen mit Wasser plötzlich härter, körnig und krystallinisch, so dass sie sich leicht mit den Fingern zu Pulver zerreiben lässt. Das Pulver wird alsdann auf ein Filter gebracht, so lange mit Äther ausgewaschen, bis dieser ungefärbt abläuft, und in Alkohol gelöst. Die bis zum Sieden erhitzte Lösung wird so lange mit Wasser versetzt, bis das Gemisch anfängt milchig zu werden, und darauf einige Stunden der Ruhe überlassen. Giesst man nach Verlauf dieser Zeit die milchige Flüssigkeit ab, so findet man die Cholsäure an dem Boden und den Wandungen des Gefässes in Krusten von Krystallnadeln abgesetzt, welche zum schiefen rhombischen System gehören. Sie lösen sich kaum in Wasser, wenig in Äther, aber fast in ihrem gleichen Gewicht kochendem Alkohol. Die Lösungen reagiren sauer. Die Cholsäure schmilzt bei 130°, und besitzt einen anfangs süsslichen, später rein bitteren Geschmack. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien, und bildet mit denselben Salze, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Die Lösungen der cholsauren Alkalien werden durch Chlorcalcium, salpetersaures Silberoxyd, basisch essigsaures Bleioxyd und Chlorbaryum in weissen Flocken gefällt, welche in heissem Alkohol löslich sind. Die Bildung der Cholsäure aus der Gallensäure erklärt sich aus der Gleichung:

Gallensäure — Cholsäure

$$\overbrace{NC^{44}H^{36}O^{13}}-NH^3-2CO^2 = \overbrace{C^{42}H^{33}O^9}.$$

Endlich ist noch zu erwähnen, dass die Gallensäure beim längeren Aufbewahren theilweise freiwillig in ein Gemenge von Taurin und Choloidinsäure übergeht.

5. Produkte aus der Harnsäure *).

1) *Alloxan*, Brugnatelli's erythrische Säure, $= N^2C^8H^4O^{10}$, entsteht neben Kohlensäure und Ammoniak, wenn 1 Th. Harnsäure in kleinen Portionen in 2 Th. Salpetersäure von 1,436 eingetragen wird, (denn $2N^2C^5H^2O^3$, $3NO^5$ und $8HO = 2(H^4NO + NO^5)$, $2CO^2$ und NO^3), und scheidet sich sogleich als weisses, krystallinisches Pulver aus. In Verbindung mit 3 At. Wasser krystallisirt es in grossen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen, die leicht verwittern. Es ist leicht löslich in Wasser, und färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth. Mit Bleihyperoxyd digerirt zerfällt es in Harnstoff und kohlensaures Bleioxyd. Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt in einer neutralen Alloxanlösung eine indigblaue Färbung.

2) *Alloxansäure* $= NC^4HO^4$, entsteht aus dem Vorhergehenden durch Einwirkung der Alkalien. Setzt man zu einer gesättigten kalten Alloxanlösung tropfenweise Barytwasser, so erzeugt jeder Tropfen einen weissen flockigen Niederschlag, welcher sich anfangs beim Umrühren wieder auflöst, bis nach einiger Zeit ein Punkt eintritt, wo sich plötzlich die ganze Flüssigkeit trübt, indem sich *alloxansaurer Baryt* $= BaO + NC^4HO^4 + 6HO$ in glänzenden Krystallnadeln abscheidet. Im isolirten Zustand, erhalten durch Zersetzen von 4 Th. alloxansaurem Baryt durch 1 Th. concentrirte, vorher mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, bildet sie eine strahlig-krystallinische, sehr sauer schmeckende Masse, die sich

*) Abgesehen von einigen Vorarbeiten, unter welchen die von Kodweiss (Pogg. Ann. XIX. 1.) hervorgehoben zu werden verdient, sind die Zersetzungsprodukte der Harnsäure besonders von Liebig und Wöhler (Ann. der Pharm. XXVI. 241) studirt worden. Einige Beiträge hat auch Gregory (Phil. mag. XXIV. 186) geliefert.

leicht in Wasser löst, und Zink unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst *).

3) *Mesoxalsäure* = C^3O^4+HO. Wird das Barytsalz der vorhergehenden Säure mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, so zersetzt es sich in Harnstoff, welcher aufgelöst wird, und in mesoxalsauren Baryt, der sich als weisses Pulver abscheidet; aus $2(BaO+NC^4HO^4)$ und $2HO$ wird $N^2C^2H^4O^2$ und $2(BaO+C^3O^4)$. Die vom Baryt getrennte Säure ist krystallisirbar, sehr sauer und leicht löslich. Mit einem Alkali gesättigt erzeugt sie mit salpetersaurem Silber einen gelblichen Niederschlag, welcher sich beim gelinden Erhitzen der Flüssigkeit unter heftiger Kohlensäure-Entwicklung in metallisches Silber verwandelt.

4) *Mykomelinsäure* = $N^4C^8H^5O^5$, entsteht in Verbindung mit Ammoniak, wenn Alloxan in kaustischem Ammoniak gelöst wird, und eine kurze Zeit sich selbst überlassen bleibt. Das mykomelinsaure Ammoniak scheidet sich alsdann in Form einer gelben Gallerte ab. In derselben Form tritt auch die Säure auf, wenn man eine Auflösung von Alloxan in Ammoniak bis zum Sieden erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure fällt.

5) *Parabansäure* = NC^3O^2+HO, bildet sich beim Auflösen von 1 Th. Harnsäure oder Alloxan in 8 Th. verdünnter Salpetersäure von 1,200. Beim Abdampfen der Auflösung krystallisirt diese Säure in farblosen, breiten, sehr dünnen Prismen, die luftbeständig sind, sehr sauer schmecken, und sich leicht

*) Auffallend ist die Behauptung Gregory's, nach welcher sich eine wässrige Auflösung von Alloxantin (s. u.) nach kurzer Zeit, selbst in verschlossenen Gefässen in Alloxansäure umwandelt. A. a. O. S. 190. Hiernach scheint die Formel der Alloxansäure einer Berichtigung zu bedürfen.

in Wasser lösen. Von salpetersaurem Silber wird sie weiss gefällt.

6) *Oxalursäure* = $N^2C^6H^3O^7+HO$, entsteht, wenn die vorhergehende Säure in Ammoniak gelöst und erwärmt wird. Die Auflösung gesteht dabei zu einer weissen Masse von feinen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Krystallen, die aus *oxalursaurem Ammoniak* bestehen. Aus der heissen Auflösung desselben fällt die Oxalursäure nach Zusatz einer stärkeren Säure als ein weisses krystallinisches Pulver, das sich schwer in Wasser löst, aber sauer schmeckt und Lackmus röthet. Eine ihrer am meisten in die Augen fallenden Eigenschaften besteht darin, dass ihre löslichen neutralen Salze salpetersaures Silberoxyd in dicken, weissen Flocken fällen, die sich in heissem Wasser ohne Veränderung lösen, und daraus nach dem Erkalten in seidenartigen, feinen, langen Nadeln krystallisiren. Wird die wässrige Lösung dieser Säure einige Zeit lang bis zum Sieden erhitzt, so zerfällt sie in kleesauren Harnstoff und Kleesäure.

7) *Alloxantin* = $N^2C^8H^5O^{10} = N^2C^8H^4O^9+HO$, erzeugt sich bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, oder beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine Alloxanlösung, wobei es gemengt mit Schwefel niederfällt, und durch Auflösen in kochendem Wasser davon getrennt wird. Es krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen, ist schwer löslich, und giebt mit Barytwasser einen veilchenblauen Niederschlag, der beim Erhitzen weiss wird. Salpetersaures Silber wird durch Alloxantin reducirt. Salpetersäure verwandelt es in Alloxan. In Ammoniak gelöst und der Luft ausgesetzt geht es unter Sauerstoffaufnahme und Bildung von Wasser in oxalursaures Ammoniak über.

8) *Thionursäure* = $N^3C^8H^5O^8+2SO^2+2HO$, oder $N^3C^8H^5O^6+2SO^3+2HO$, wird erhalten, wenn eine Auflösung von Alloxan kalt mit schweflichter Säure und darauf mit Ammoniak gesättigt, und bis zum Sieden erhitzt wird. Am leichtesten erhält man das thionursaure Ammoniak, wenn man schweflichtsaures und kohlensaures Ammoniak vermischt, darauf eine Lösung von Alloxan hinzufügt, langsam bis zum Kochen erhitzt, und, nachdem das Kochen eine halbe Stunde fortgesetzt ist, erkalten lässt. Das thionursaure Ammoniak krystallisirt beim Erkalten in dünnen perlmutterglänzenden, vierseitigen rectangulären Blättchen. Durch eine stärkere Säure abgeschieden bildet sie eine weisse, krystallinische, leicht lösliche Masse. Das Ammoniaksalz reducirt die Silbersalze.

9) *Uramil* = $N^3C^8H^5O^6$, entsteht, wenn eine Auflösung der vorhergehenden Säure bis zum Sieden erhitzt, oder wenn thionursaures Ammoniak in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt, und bis zum Kochen erhitzt wird. War die Auflösung sehr verdünnt, so krystallisirt das Uramil in langen federartig vereinigten Nadeln; im entgegengesetzten Fall in feinen, atlasglänzenden Schuppen, die meistens einen Stich ins Röthliche haben. Es löst sich in Schwefelsäure und in Kalilauge; aus ersterer wird es durch Wasser, aus letzterer durch Säuren gefällt.

10) *Uramilsäure* = $N^5C^{12}H^6O^{15}$ (?) bildet sich, wenn Uramil längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, die beim Trocknen rosenroth werden, und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

11) *Murexid* = $N^5C^{12}H^6O^8$ *), entsteht aus den

*) Dieser Körper ist zuerst von Prout entdeckt und unter dem Namen *purpursaures Ammoniak* beschrieben worden.

vorhergehenden Produkten auf mannigfache Weise; unter anderen, wenn Uramil mit Wasser und Quecksilberoxyd gekocht wird, wobei eine dunkel purpurrothe Lösung entsteht, die das Murexid beim Erkalten in kleinen vierseitigen Prismen von metallischem Glanz und schön grüner Farbe krystallisiren lässt. Im durchfallenden Licht erscheinen sie roth, und geben ebenfalls ein rothes Pulver. Obgleich das Murexid in kaltem Wasser schwer löslich ist, ertheilt es demselben doch eine dunkel purpurrothe Farbe.

12) *Murexan* = $N^2C^6H^4O^5$. Das Murexan wird von Kalilauge mit blauer Farbe gelöst, die beim Erwärmen unter Entwicklung von Ammoniak verschwindet. Säuren fällen alsdann das Murexan in gelblichweissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in concentrirter Schwefelsäure, aus der es durch Wasser unverändert gefällt wird. In Ammoniak löst es sich leicht, und geht unter Sauerstoff-Absorption in Murexid über.

Auch Fritzsche (Ann. der Pharm. XXIX. 331.) hält diesen Körper für ein Salz, und leitet aus seinen Analysen die Formel $H^4NO + N^5C^{16}H^4O^{10}$ ab. Nach den Versuchen von Fritzsche lässt sich die Purpursäure zwar nicht isoliren, wohl aber aus dem Ammoniaksalz an andere Basen übertragen.

Druckfehler.

Seite 6 Zeile 4 v. u. st. x l. z.
„ 8 „ 3 v. o. st. chromsaurem Kali l. chromsaurem Bleioxyd.
„ 60 „ 2 v. o. st. ffüchtigen l. flüchtigen.
„ 64 „ 13 v. u. st. $C^{12}H^{10}O^2$ l. $C^{10}H^{10}O^2$.
„ 99 „ 9 v. o. nach „von“ setze „Oelsäure und“.
„ 102 „ 2 v. u. st. 75 l. 34.
„ 107 „ 9 v. o. st. $C^4H^2O^5+H$ l. $C^4H^2O^6+H$.
„ 122 „ 3 v. o. st. Äther l. Alkohol.
„ 169 „ 7 v. u. nach „Filtrats“ setze „Ausziehen des Rückstands“.
„ 204 „ 8 v. u. st. men l. kommen.
„ 206 „ 12 v. u. st. entsprehendes l. entsprechendes.
„ 207 „ 11 v. o. st. letzeren l. letzteren.
„ — „ 15 v. o. st. detillirt l. destillirt.
„ — „ 7 v. u. ist das Wort „sich“ einmal zu streichen.
„ 209 „ 16 v. u. st. C^2H^3 l. C^4H^3.
„ 262 „ 12 v. o. st. C^8H^7O l. $C^8H^7O^3$.
„ 283 „ 16 v. o. st. Chlorkalium l. KZ.
„ 318 „ 12 v. u. nach „Schwefelbaryum“ setze „mit Kakodylchlorür“.
„ 330 „ 15 v. u. st. dureh l. durch.

Nachträglich bittet man noch folgende Druckfehler im ersten Theil zu verbessern:

Seite 79 Zeile 3 v. u. st. $CuO+SO^5$ l. $CuO+SO^3$.
„ 142 „ 3 v. o. st. $3(MO+SO^3)$ l. $3(BaO+SO^3)$.
„ — „ 4 v. o. st. BS^3 l. BaS^3.
„ 159 „ 17 v. o. st. Nickeloxyds l. Nickeloxyduls.
„ 177 „ 2 v. u. st. im Chromoxydul l. in Chromoxyd.
„ 200 „ 7 v. u. st. $\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}Z$ l. $\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}Z$.
„ 238 „ 5 v. o. st. 60 l. 70.
„ — „ 11 v. u. st. kohlensaurem l. phosphorsaurem.
„ 240 „ 15 v. o. st. Nickeloxyd l. Nickeloxydul.
„ — „ 12 v. u. st. Nickeloxyd-Kali l. Nickeloxydul-Kali.
„ „ 11 v. o. st. Kuprum l. Quecksilber.

120.-

1-/Ldrbd. d. 21.
mit Romantiker-Rug.